

Perfluorattujen alkyylilyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi

Jussi Reinikainen, Noora Perkola, Mikael Takala, Lauri Äystö
ja Heidi Ahkola



Perfluorattujen alkyylilyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi

**Jussi Reinikainen, Noora Perkola, Mikael Takala, Lauri Äystö
ja Heidi Ahkola**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 21 | 2019

Suomen ympäristökeskus

Kulutuksen ja tuotannon kestävyys

Kirjoittajat: Jussi Reinikainen¹⁾, Noora Perkola¹⁾, Mikael Takala²⁾, Lauri Äystö¹⁾, Heidi Ahkola¹⁾

¹⁾ Suomen ympäristökeskus

²⁾ Vahanen Environment Oy

Vastaava erikoistoimittaja: Ari Nissinen

Rahoittajat: Pirkanmaan ELY-keskuksen koordinoima Pilaantuiden maa-alueiden kunnostus- ja kokeilu-hanke, Ympäristöministeriö, Finavia Oyj, Neste Oyj

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Sirkku Tuominen

Kannen kuva: Mikael Takala

Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke
sekä ostettavissa painettuna SYKEN verkkokaupasta: syke.juvenesprint.fi

ISBN 978-952-11-5029-6 (nid.)

ISBN 978-952-11-5030-2 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Julkaisuvuosi: 2019

TIIVISTELMÄ

Perfluorattujen alkylyyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi

Tässä raportissa arvioidaan sammutusvaahtojen käytön seurauksena maaperään päässeiden per- ja polyfluorattujen alkylyyhdisteiden (PFAS) ympäristökäyttäytymistä ja -riskejä neljällä paloharjoitusalueella (Kuopio, Joroinen, Joensuu ja Porvoo). Harjoitusalueiden ympäristötutkimuksissa ja niihin perustuvissa kohdearvioinneissa tarkastellaan erityisesti PFAS-yhdisteiden kulkeutumista ja siitä aiheutuvia riskejä vesiympäristölle ja pohjaveden käytölle. Hankkeen tulokset vahvistavat kansainvälisiin tutkimuksiin pohjautuvaa käsitystä PFAS-yhdisteiden esiintymisestä ja ympäristökäyttäytymisestä sammutusvaahtojen käyttökohteissa. Raportissa annetaan esimerkkejä ja yleisiä suosituksia mm. kohdetutkimuksissa ja riskinarvioinnissa sovellettavista menetelmistä sekä PFAS-yhdisteiden laboratoriomäärittämisestä. Lisäksi raportissa esitetään arvio PFAS-yhdisteiden aiheuttamista riskeistä sekä suositukset tarvittavista jatko-toimista hankkeen tutkimuskohteissa.

Asiasanat: PFAS, maa-aines, ympäristöriskit, pohjavesi, vesistöt, sammutusvahto

SAMMANDRAG

Miljöstudier och riskbedömning av perfluorerade alkylföreningar

I denna rapport bedöms hur per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) som kommit ut i miljön vid användning av släckskum beter sig i miljön och hurdana miljörisker de utgör på fyra brandövningsplatser (Kuopio, Joroinen, Joensuu och Borgå). I miljöstudierna och bedömningarna av brandövningsplatserna undersöktes framför allt hur PFAS-ämnena transporteras i miljön och hurdana risker de utgör för ytvatten och användningen av grundvatten. Projektets resultat stöder andra internationella forskningsfynd om förekomsten av PFAS-ämnen och om ämnenas beteende i områden där släckskum använts. I rapporten ges exempel på och allmänna rekommendationer om metoder för undersökning av områden och för riskbedömning samt också om laboratorieanalyser av PFAS-ämnen. Därtill ges en bedömning av de risker som PFAS-ämnena orsakar samt rekommendationer om vidare åtgärder i det här projektets fyra undersökningsområden.

Nyckelord: PFAS, mark, miljörisker, grundvatten, ytvatten, släckskum

ABSTRACT

Environmental studies and risk assessment of perfluorinated alkyl compounds

This report evaluates the environmental behaviour and risks of per- and polyfluoroalkyl substances as a result of using firefighting foams. The evaluation relies on site investigations and assessments on four fire training sites, emphasizing the transport of PFAS and its associated risks to recipient surface waters and groundwater usage. The study confirms the findings of many international surveys regarding the occurrence and behaviour of PFAS on sites where firefighting foams have been used. The report gives examples and recommendations on the methods of site characterization, risk assessment and analysis of PFAS. In addition, the report presents quantitative estimates of the environmental risks caused by PFAS and recommendations for follow-up measures on the four training sites.

Keywords: PFAS, soil, environmental risks, groundwater, surface waters, firefighting foam

ESIPUHE

Hanke toteutettiin Suomen ympäristökeskuksessa (SYKE) ympäristöministeriön, Pirkanmaan ELY-keskuksen, Finavian ja Neste Oyj:n rahoituksella. Hankkeen kohdetutkimuksista vastasi Vahanen Environment Oy. Hanketta ohjasi työhön nimetty ohjausryhmä, johon kuuluivat edustajat rahoittajaorganisaatioista, Pelastusopistosta sekä Etelä-Savon, Pohjois-Savon ja Uudenmaan ELY-keskuksista.

Tekijät kiittävät lämpimästi kaikkia selvitykseen tietoja ja kommentteja antaneita tahoja ja erityisesti seuraavia hankkeen ohjausryhmätyöskentelyyn osallistuneita henkilöitä: Kirsi Pitkäranta ja Tuija Hänninen (Finavia Oyj), Juha Heijari (Neste Oyj), Kyösti Survo (Pelastusopisto), Jarno Laitinen (Pirkanmaan ELY, nyk. Ramboll), Kari Pyötsiä (Pirkanmaan ELY), Hanna Valkeapää (Uudenmaan ELY), Jorma Lappalainen (Pohjois-Savon ELY) ja Esa Rouvinen (Etelä-Savon ELY).

SISÄLLYS

1 Johdanto	9
2 PFAS-yhdisteet	10
2.1 Yleistä	10
2.2 Ominaisuudet ja ympäristökäyttäytyminen	11
2.3 Ympäristö- ja terveysvaikutukset	13
2.4 Käyttö ja esiintyminen paloharjoitusalueilla	16
3 Hankkeen tutkimuskohteet.....	19
3.1 Kuopio	19
3.1.1 Paloharjoitusalue	19
3.1.2 Ympäristöolosuhteet.....	20
3.2 Joroinen.....	22
3.2.1 Paloharjoitusalue	22
3.2.2 Ympäristöolosuhteet.....	23
3.3 Joensuu	26
3.3.1 Paloharjoitusalue	26
3.3.2 Ympäristöolosuhteet.....	27
3.4 Porvoo.....	28
3.4.1 Paloharjoitusalue	28
3.4.2 Ympäristöolosuhteet.....	28
4 Aineisto ja menetelmät.....	31
4.1 Näytteenotto ja tutkitut yhdisteet.....	31
4.1.1 Kuopio	32
4.1.2 Joroinen	33
4.1.3 Joensuu	36
4.1.4 Porvoo	38
4.2. Muut tutkimusmenetelmät	39
4.2.1 Lysimetrit	39
4.2.2 Passiivikeräimet	42
POCIS.....	42
SorbiCell.....	43
4.2.3 Virtausmääritykset	44
Kipsi	44
Kolmiopato.....	45
4.3. Laboratoriotutkimukset.....	46
4.3.1 Näytteiden uutto	46
4.3.2 Näytteiden analysointi ja laadunvarmistus.....	47
5 Tulokset ja riskinarviointi	48
5.1 Riskinarvioinnin yleiset periaatteet	48
5.2 Riskinarvioinnin tavoitteet ja rajaukset	49
5.3 Vertailuarvot	50
5.4 Kuopio	52
5.4.1 Pintavesi	52

5.4.2 Sedimentti.....	54
5.4.3 Johtopäätökset	54
5.5 Joroinen.....	56
5.5.1 Maaperä	56
5.5.2 Lierot	58
5.5.3 Pintavesi	58
5.5.4 Kalat	61
5.5.5 Johtopäätökset	62
5.6 Joensuu	64
5.6.1 Maaperä	64
5.6.2 Pohjavesi	66
5.6.3 Johtopäätökset	67
5.7 Porvoo.....	71
5.7.1 Maaperä	71
5.7.2 Pinta- ja pohjavesi entisen paloharjoitusalueen valuma-alueella	72
5.7.3 Purkupisteiden vedet	74
5.7.4 Merivesi.....	76
5.7.5 Kalat	77
5.7.6 Johtopäätökset	78
5.8 Lysimetrit.....	80
5.9 Passiivikeräimet	83
5.9.1 POCIS.....	83
5.9.2 SorbiCell.....	87
6 Yhteenveto ja johtopäätökset	89
Liitteet.....	97
Liite 1 PFAS-määrittysten tulokset.....	98
Liite 2 Paloharjoitusalueiden ympäristötutkimus	122
1. Tutkimuksen tulokset	123
2. Tulosten tarkastelu	125
3. Yhteenveto ja jatkotoimenpidesuosituksset.....	132
Liite 3 Perfluorattujen yhdisteiden kartoitus, Uusimaa, Kaakkois-Suomi, Häme, Etelä- Savo ja Pohjois-Savo – Tulosten yhteenveto.....	134

1 Johdanto

Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) ovat laaja joukko kemikaaleja, joiden hiilirunkoon sitoutuneet vedyt on korvattu kokonaan tai osittain fluoriatomeilla. Poikkeuksellisten ominaisuuksiensa, kuten kemiallisen ja termisen pysyvyyden sekä pinta-aktiivisuuden, vuoksi PFAS-yhdisteitä on käytetty teollisuudessa ja lukuisissa kuluttajatuotteissa jo 1950-luvulta alkaen.

Pysyvyytensä lisäksi monet PFAS-yhdisteet ovat myrkyllisiä, biokertyviä, vesiliukoisia ja ympäristössä helposti kulkeutuvia. Siten ne voivat aiheuttaa haitallisia vaikutuksia maa- ja vesiekosysteemeissä tai terveysriskin kulkeutuessaan esimerkiksi juomaveteen tai kertyessään kaloihin. PFAS-yhdisteiden ominaisuuksien ja laaja-alaisen käytön seurauksena aineita on todettu esiintyvän ympäristössä lähes kaikkialla.

PFAS-yhdisteiden ympäristöpäästöjen kannalta yksi merkittävimpiä käyttötarkoituksia on ollut niiden käyttö sammutusvaahdoissa. PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahdoja on käytetty runsaasti mm. pelastustoimen ja lentoasemien paloharjoitusalueilla, joita on Suomessa noin 50. Tämän lisäksi maassa on toista sataa teollisuus- ja sotilaspalokuntaa, jotka harjoittavat paloharjoitustoimintaa omilla alueillaan. Sammutusvaahdojen käyttötavasta johtuen PFAS-yhdisteitä on päässyt näillä alueilla yleensä suoraan maaperään, josta ne huuhtoutuvat edelleen valumavesiin.

Suomessa PFAS-yhdisteiden esiintymistä ympäristössä sammutusvaahdojen käytön seurauksena on tutkittu useilla pelastustoimen ja lentoasemien paloharjoitusalueilla mm. ympäristöhallinnon, puolustushallinnon, Finavia Oyj:n ja Neste Oyj:n toimesta. Näiden tutkimusten perusteella PFAS-yhdisteitä esiintyy yleisesti sekä paloharjoitusalueiden maaperässä että pinta- ja pohjavesissä, vaikka monilla alueilla sammutusharjoituksissa on käytetty viime vuosina enää vettä. Lisäksi PFAS-yhdisteiden on todettu kulkeutuneen vesien mukana kauas paloharjoitusalueilta. Paloharjoitusalueet on tunnistettu merkittävimmäksi lähteeksi pohja- ja pintavesissä havaituille PFAS-yhdisteille myös monissa ulkomaisissa selvityksissä (mm. Hedlund 2016).

Tämän hankkeen tavoitteena oli lisätä ymmärrystä PFAS-yhdisteiden esiintymisestä ja käyttäytymisestä ympäristössä sekä tuottaa valtakunnallisesti sovellettavaa tietoa PFAS-yhdisteiden kohdekohtaiseen ympäristötutkimukseen ja riskinarviointiin erityisesti paloharjoitusalueilla. Hanke keskittyi PFAS-yhdisteiden kohdearviointeihin neljällä ongelmakenttää edustavalla alueella. Tutkimuskohteet olivat:

- Varkauden lentoaseman paloharjoitusalue, Joroinen
- Pelastusopiston harjoitusalue, Kuopio
- Joensuun lentoaseman paloharjoitusalue, Joensuu sekä
- Nesteen Porvoon jalostamon entinen paloharjoitusalue, Porvoo.

Kohteet valittiin aiemmin tehtyjen selvitysten perusteella siten, että niissä tehty tarkennetut tutkimukset ja arvioinnit voitiin toteuttaa sekä hankkeen tavoitteiden että alueiden mahdollisten jatkotoimien suunnittelun kannalta tarkoituksenmukaisesti.

Tässä raportissa PFAS-yhdisteiden esiintymistä ja käyttäytymistä ympäristössä on käsitelty ensisijaisesti hankkeen tutkimuskohteiden kautta eikä siinä ole tarkasteltu laajemmin PFAS-yhdisteiden käyttöä, ympäristöpäästöjä tai ominaisuuksia. Lisätietoa näistä aiheista on saatavilla lukuisista kirjallisuuslähteistä. Hankkeen tuloksia voi kuitenkin soveltaa myös muilla alueilla, joissa PFAS-yhdisteiden ympäristöpäästöjä ja -pitoisuuksia on selvitettävä ja tulkittava päätöksentekoa varten.

Hanke toteutettiin Suomen ympäristökeskuksessa (SYKE) ympäristöministeriön, Pirkanmaan ELY-keskuksen, Finavia Oyj:n ja Neste Oyj:n rahoituksella. Hankkeen kohdetutkimuksista vastasi Vahanen Environment Oy. Hanketta ohjasi työhön nimetty ohjausryhmä, johon kuuluivat edustajat rahoittajaorganisaatioista, Pelastusopistosta sekä Etelä-Savon, Pohjois-Savon ja Uudenmaan ELY-keskuksista.

2 PFAS-yhdisteet

2.1 Yleistä

Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) ovat synteettisiä orgaanisia yhdisteitä, joissa on vähintään yksi hiiliatomi, johon sitoutuneet vedyt on kokonaan korvattu fluorilla (C_nF_{2n+1}). PFAS-yhdisteet rakentuvat alifaattisesta hiilirungosta sekä funktionaalisesta ryhmästä. Perfluorialkyyliyhdisteissä kaikki hiilirunkoon sitoutuneet vedyt on korvattu fluoriatomeilla, kun taas polyfluorialkyyliyhdisteissä vain osa hiilirungosta on kokonaan (per-) fluorattu. Polyfluorialkyyliyhdisteitä kutsutaan myös perfluorialkyyliyhdisteiden johdannaisyhdisteiksi (prekursorit), koska ne hajoavat ympäristössä muun muassa perfluorialkyyliyhdisteiksi. Erilaisia osittain tai kokonaan fluorattuja PFAS-yhdisteitä on tuhansia, joista vain osa tunnetaan (Lindstrom 2011, OECD 2018). Taulukossa 1 on esitetty tyypillisiä PFAS-yhdisteitä ja -yhdisteryhmiä yleisesti käytettyine lyhenteineen.

Taulukko 1. PFAS-yhdisteiden ja -yhdisteryhmien lyhenteitä (Mehtonen ym. 2016).

PFAS	<u>Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet</u> : yhdisteet, joissa kaikki hiileen sitoutuneet vedyt on korvattu fluorilla (perfluorialkyyliyhdisteet), sekä sellaiset osittain (poly-) fluoratut yhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden perfluoratun hiilen (C_nF_{2n+1}).
PFAA	<u>Perfluorialkyylihapot</u> : yksi PFAS-yhdisteiden alaryhmä, johon kuuluu perfluorikarboksylihappoja (PFCA), perfluorisulfonihappoja (PFSA) sekä perfluorisulfini-, perfluorifosfoni- ja perfluorifosfinihappoja. PFAA on erityisen tärkeä yhdisteryhmä, sillä ne ovat erittäin pysyviä, niitä tai niiksi hajoavia yhdisteitä on päästetty suoraan ympäristöön ja on käytetty (ja käytetään) laajasti teollisuudessa ja kuluttajatuotteissa. Ainakin osa niistä on myrkyllisiä ja kertyviä.
PFCA	<u>Perfluorikarboksylihapot</u> ; esimerkkejä: PFOA eli perfluorioktaanihappo, sisältää kahdeksan hiiltä. PFHxA eli perfluoriheksaanihappo, sisältää kuusi hiiltä. Käytetään PFOA:n korvaajana. PFNA eli perfluorinonaanihappo, sisältää yhdeksän hiiltä. PFDA eli perfluoridekaanihappo, sisältää kymmenen hiiltä. PFUdA eli perfluoriundekaanihappo, sisältää 11 hiiltä. PFDoA eli perfluoridodekaanihappo, sisältää 12 hiiltä. PFTTrDA eli perfluoritridekaanihappo, sisältää 13 hiiltä. PFTeDA eli perfluoritetradekaanihappo, sisältää 14 hiiltä.
PFSA	<u>Perfluorisulfonihapot</u> ; esimerkkejä: PFOS eli perfluorioktaanisulfonihappo, sisältää kahdeksan hiiltä. PFBS eli perfluoributaanisulfonihappo, sisältää neljä hiiltä. Käytetään PFOS:n korvaajana. PFHxS eli perfluoriheksaanisulfonihappo, sisältää kuusi hiiltä.
FTOH	<u>Fluoritelomeerialkoholit</u> : helposti haihtuvia PFAS-yhdisteitä, jotka hajoavat muodostaen PFCA-yhdisteitä.
FASA	<u>Perfluorialkyylisulfonamidit</u> : PFAS-yhdisteitä, jotka muodostavat hajotessaan PFSA-yhdisteitä.
PFC	Lyhennettä on aiemmin käytetty tarkoittamaan PFAS- tai PFAA-yhdisteitä. PFC-lyhenteen käyttöä ei suositella, koska sitä on käytetty Kiiton sopimuksen dokumenteissa vuodesta 1997 merkityksessä perfluorihiilivedyt (sisältävät vain hiiltä ja fluoria), jotka ovat kasvihuonekaasuja.

Suurin osa PFAS-yhdisteiden kansainvälisestä tutkimustyöstä on koskenut toistaiseksi perfluorioktaanisulfonihappoa (PFOS) ja perfluorioktaanihappoa (PFOA) johtuen näiden laaja-alaisesta käytöstä ja esiintymisestä ympäristössä. PFOS ja PFOA ovat myös monien johdannaisyhdisteiden hajoamistuotteita. PFOS:n (ml. sen johdannaisyhdisteet) markkinoille saattamista ja käyttöä rajoitettiin EU:ssa vuonna 2008 REACH-asetuksella (EY/1907/2006). PFOS ja sen johdannaiset lisättiin vuonna 2009 Tukholman yleissopimukseen ja vuonna 2010 PFOS:n REACH-rajoitukset siirrettiin pienin muutoksin POP-asetukseen (EY/850/2004). Vuonna 2013 PFOS ja sen johdannaiset liitettiin EU:n vesipolitiikan alan prioriteettiainelistalle (2013/39/EU), jossa sille annettiin myös ympäristölaatumormit. PFOA ja sen johdannaiset lisättiin REACH-asetukseen vuonna 2017, ja niitä koskevat rajoitukset tulevat voimaan vaiheittain vuodesta 2020 alkaen. Tämän lisäksi käsittelyssä on ehdotus PFOA:a pidempiketjuisten perfluorikarboksylihapojen (C₉₋₁₄-PFCA) lisäämisestä REACH-asetukseen. C₈₋₁₄-PFCA sekä PFHxS ovat myös REACH:n erityistä huolta aiheuttavien yhdisteiden (Substances of Very High Concern, SVHC) listalla (<https://echa.europa.eu/candidate-list-table>).

Vuodesta 2002 lähtien pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden kuten PFOS:n, PFOA:n ja niiden johdannaisen käyttöä teollisuudessa ja kuluttajatuotteissa on korvattu asteittain lyhyempiketjuisilla PFAS-yhdisteillä ja fluorittomilla yhdisteillä (OECD 2013). Näitä korvaavia yhdisteitä pidetään yleisesti vähemmän haitallisina, mutta lyhytketjuiset perfluoratut yhdisteet ovat ympäristössä yhtä pysyviä kuin PFOS ja PFOA (Buck ym. 2011). Huoli korvaavien PFAS-yhdisteiden ympäristöhaitoista on johtanut näitä aineita koskevan tutkimustiedon lisääntymiseen, mutta tällä hetkellä suurin osa PFAS-yhdisteiden käyttöä, esiintymistä ja ominaisuuksia koskevasta tiedosta rajoittuu yhä pitkäketjuisiin PFAS-yhdisteisiin, erityisesti PFOS:iin ja PFOA:an. Toisaalta PFOS ja PFOA ovat pysyvyytensä sekä pitkän ja laajan käyttöhistoriansa vuoksi edelleen merkittävimpiä ympäristössä todettavia PFAS-yhdisteitä.

2.2 Ominaisuudet ja ympäristökäyttäytyminen

PFAS-yhdisteet ovat synteettisiä eli ihmisen valmistamia orgaanisia kemikaaleja, joita ei esiinny ympäristössä luontaisesti. PFAS-yhdisteiden ominaisuudet ja käyttäytyminen ympäristössä vaihtelevat yhdistekohtaisesti, ja niihin vaikuttavat yhdisteen hiiliketjun pituus ja fluorausaste sekä hiiliketjuun liittynyt funktionaalinen ryhmä. Perfluoriyhdisteiden kokonaan fluorattu hiiliketju on rakenteeltaan hyvin vahva, eikä se hajoa ympäristössä biologisesti, kemiallisesti tai fysikaalisesti. Perfluorattu hiiliketju on lisäksi sekä vettä että rasvaa hylkivä.

Perfluorikarboksylihapot (PFCA), kuten PFOA, ja perfluorisulfonihapot (PFSA), kuten PFOS, kuuluvat perfluorialkyylihapojen ryhmään (PFAA). Ne ovat tunnetuimpia ja ympäristössä yleensä suurimpina pitoisuuksina löydettäviä perfluorialkyyliyhdisteitä. PFAA-yhdisteet ovat vahvoja happoja ja esiintyvät ympäristössä tyypillisellä pH-alueella (pH 5–9) ionisoituneena, minkä seurauksena ne liukenevat veteen eivätkä haihdu. Monet PFAA-yhdisteet ovat biokertyviä ja osa niistä rikastuu ravintoketjussa. Kaikki PFAA-yhdisteet ovat ympäristössä erittäin pysyviä (OECD 2002).

Hiiliketjun pituus vaikuttaa PFAA-yhdisteiden ominaisuuksiin siten, että lyhytketjuiset (PFCA: <C7, PFSA: <C6) ovat hyvin vesiliukoisia, kun taas pitkäketjuiset (PFCA: ≥C7, PFSA: ≥C6) pidättyvät enemmän kiintoaineeseen ja kertyvät herkemmin eliöihin. Kertyvyyteen vaikuttaa myös yhdisteen funktionaalinen ryhmä, ja esimerkiksi PFSA:t ovat kertyvämpiä kuin PFCA:t. (Conder ym. 2008)

PFAS-yhdisteiden poikkeuksellisista ominaisuuksista johtuen niiden ympäristökäyttäytymisen arviointi on haastavaa moniin muihin orgaanisiin yhdisteisiin verrattuna. Ympäristöolosuhteet, kuten maaperän ja veden geokemia, vaikuttavat merkittävästi PFAS-yhdisteiden käyttäytymiseen. Esimerkiksi maaperässä PFAS-yhdisteiden kulkeutuminen ja pidättymistä säätelevät mm. maaperän orgaanisen aineksen määrä, mineraalikoostumus, maapartikkelien pintavaraus ja pH, jotka voivat vaihdella merkittävästi pienelläkin alueella (Hellsing ym. 2016). Osin tästä syystä myös PFAS-yhdisteiden ympäristökäyttäytymistä koskevat kirjallisuustiedot ovat hyvin vaihtelevia. Lisäksi monille PFAS-yhdisteille tietoa on

saatavissa vain vähän tai ei lainkaan. Taulukossa 2 on esitetty kirjallisuuteen perustuvia tietoja tietyistä PFOS:n ja PFOA:n fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista.

PFAA-johdannaiset, kuten fluoritelomeerisulfonihapot (FTSA) ja perfluorialkyylysulfonamidit (FASA), muuntuvat ympäristössä mikrobitoiminnan ja auringon valon vaikutuksesta ja muodostavat hajotessaan pysyvämpiä PFAA-yhdisteitä. Esimerkiksi 6:2 fluoritelomeerisulfonihapon (6:2 FTS) hajotessa muodostuvia yhdisteitä ovat perfluoriheksaanihappo (PFHxA), perfluoripentaanihappo (PFPeA) ja perfluoributaanihappo (PFBA) (kuva 1). Perfluorioktaanisulfonamidi (FOSA) sekä sen johdannainen etyyli-FOSA (EtFOSA) taas hajoavat ympäristössä biologisesti pääasiassa PFOS:ksi (Brandsma ym. 2011, Houtz ym. 2013). Tiettyjen PFAA-johdannaisten, kuten 4:2, 6:2 ja 8:2 FTS, biologinen hajoaminen ympäristössä on tutkimusten mukaan hidasta (Wang ym. 2011, Harding-Marjanovic ym. 2015), ja anaerobisissa olosuhteissa niitä voidaan pitää lähes pysyvinä (Zhang ym. 2016). Erityisesti hapellisissa olosuhteissa muuntuminen voi kuitenkin olla merkittävä osatekijä ympäristössä todetuille PFAA-pitoisuuksille.

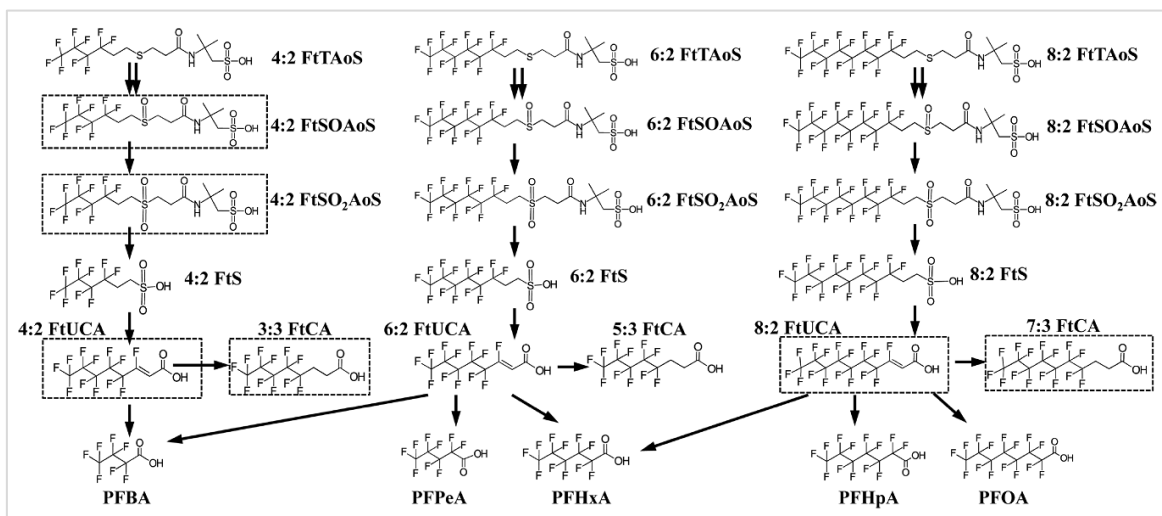
Taulukko 2. PFOS:n ja PFOA:n fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (CONCAWE 2016).

Ominaisuus	Yksikkö	PFOS	PFOA
Molekyylipaino (M)	g/mol	500	414
Vesiliukoisuus (S)	g/l	0,52–0,57	3,4–9,5
Happovakio (pK _a)	-	-6,0–2,6	-0,16–3,8
Jakautumiskerroin, org. hiili (logK _{oc})	-	2,5–3,1	1,31–2,35
Jakautumiskerroin, maa-vesi (K _d), pH 7	-	0,1–97	0–3,4
Höyrynpaine (Vp)	Pa	0,000023	4–1300
Henryn lain vakio (H)	-	2x10 ⁻⁹ –3x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁵ –7x10 ⁻⁵
Biokertyvyys (BCF), vesieliöt	l/kg	830–26 000	1,8–8
Bioakkumulaatio (BAF), vesieliöt	l/kg	240–95 000	0,9–266
Biomagnifikaatio (BMF), vesieliöt	l/kg	0,9–8,7	0,02–7,2

BCF = Bioconcentration Factor (biokonsentraatiokerroin; aineen kertyvyys eliöön suhteessa pitoisuuteen vedessä tasapainotilassa)

BAF = Bioaccumulation Factor (bioakkumulaatiokerroin; aineen kertyvyys eliöön suhteessa ympäristön pitoisuuteen tietyllä trofiatasolla)

BMF = Biomagnification Factor (biomagnifikaatiokerroin; aineen kertyvyys eliöön suhteessa pitoisuuteen ravinnossa trofiatasojen välillä)



Kuva 1. Harding-Marjanovic ym. (2015) ehdottama fluoritelomeerien biohajoaminen.

PFAA-johdannaisien ominaisuudet ja ympäristökäyttäytyminen poikkeavat hajoamistuotteistaan. Esimerkiksi fluoritelomeeralkoholit (FTOH) eivät ole happoja, mistä syystä ne eivät dissosioitu liuotessaan veteen ja niiden vesiliukoisuus on hajoamistuotteitaan pienempi. FTOH-yhdisteet ovat lisäksi haihtuvia ja voivat kulkeutua ilmakehässä kauas päästölähteistään. Ilmalaskeuman kautta FTOH-yhdisteet ja niiden perfluoratut hajoamistuotteet voivat päätyä edelleen maaperään ja vesistöihin myös alueilla, joilla yhdisteitä ei ole käytetty. Toisaalta monista PFAS-johdannaisista on saatavilla vain hyvin niukasti tutkimustietoa (CONCAWE 2016).

2.3 Ympäristö- ja terveysvaikutukset

PFAA-yhdisteet kertyvät eliöissä erityisesti vereen ja proteiinipitoisiin elimiin kuten maksaan. Niiden on myös todettu siirtyvän istukan kautta sikiöön sekä erittyvän äidinmaitoon (Stahl ym., 2011). Pääsääntöisesti puoliintumisaikat nisäkkäillä ovat sitä pidempiä, mitä pidempi perfluorattu hiiliketju yhdisteessä on. Poikkeuksena tästä on kuusi hiiltä sisältävä perfluoriheksaanisulfonaatti (PFHxS), jonka puoliintumisaika veressä on ihmisillä pidempi kuin kahdeksan hiiltä sisältävän PFOS:n. PFOS:n, PFOA:n ja PFHxS:n puoliintumisaika ihmisen elimistössä on noin 3–10 vuotta, joten vähäiselläkin altistuksella pitoisuus elimistössä voi kasvaa merkittäväksi (Olsen ym. 2007). Kaloissa PFAA-yhdisteet kertyvät erityisesti maksaan ja munuaisiin, mutta myös moniin muihin elimiin, vereen sekä lihakseen (mm. Shi ym. 2018). Maaperässä PFAA-yhdisteet kertyvät herkästi esimerkiksi lieroihin (mm. Rich ym. 2014).

PFAA-yhdisteiden myrkyllisyys nisäkkäillä voi yhdisteestä riippuen kohdistua mm. seerumin kolesterolipitoisuuteen, maksaan, keuhkoihin, lisääntymiseen, kehitykseen ja immuunitoimintaan. Lisäksi tiettyjen PFAA-yhdisteiden epäillään olevan syöpävaarallisia ja genotoksisia. Vesistöissä tyypilliset PFAA-pitoisuudet eivät ole akuutisti myrkyllisiä vesieliöille, mutta niillä voi olla haitallisia pitkäaikaisvaikutuksia. PFAA-yhdisteiden epäillään häiritsevän kalojen hormonitoimintaa ja aiheuttavan mm. kehitys-, lisääntymis- ja kasvuhäiriöitä. Lyhytkestuisilla PFAA-yhdisteillä on havaittu olevan samanlaisia vaikutuksia kuin pitkäkestuisilla PFAA-yhdisteillä, mutta niitä pidetään kuitenkin yleisesti vähemmän haitallisina sekä nisäkkäille että muille eliöille. (mm. Giesy ym. 2010, Lau ym. 2007).

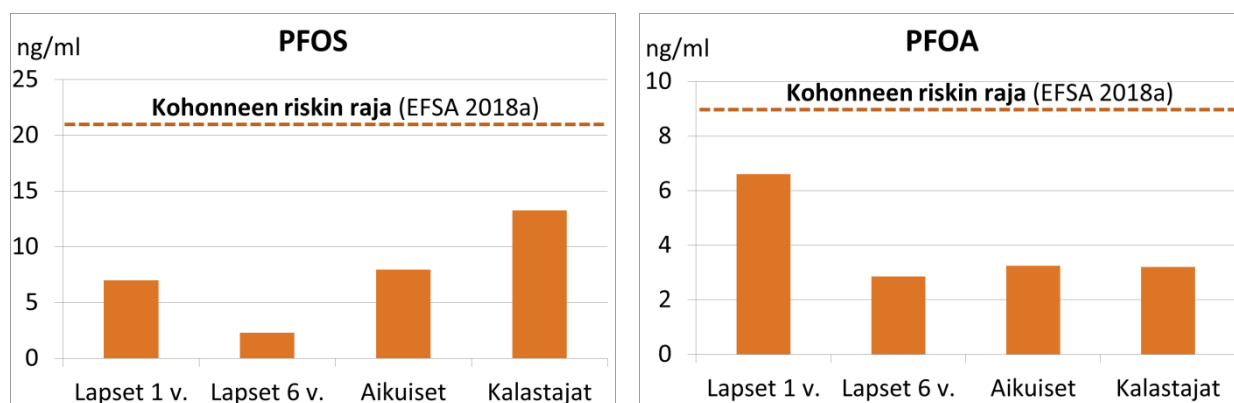
Ihmisten altistumisen kannalta merkittävin PFAS-yhdisteiden lähde on ravinto, jonka osuus kokonaissaannista Euroopassa on yleensä yli 90 %. Eurooppalaisten keskimääräiseksi PFOS:n saanniksi ravinnon kautta on arvioitu 1,26–20,86 ng/vrk painokiloa kohti, ja PFOA:n saanniksi 1,47–18,27 ng/vrk painokiloa kohti (EFSA 2018a). Yksittäisistä ruoka-aineista merkittävimpiä lähteitä PFAS-yhdisteistä ja kulutustottumuksista riippuen ovat kala ja äyriäiset, lihatuotteet sekä hedelmät. Muita väestötasolla selvästi pienempiä altistuslähteitä ovat juomavesi, huonepöly ja hengitysilma. Erityisesti pohjaveteen päätyneiden PFAS-yhdisteiden kautta juomaveden osuus altistuksesta voi kuitenkin kasvaa paikallisesti suuremmaksi. Eri yhdisteiden osuus kokonaistaltistuksesta vaihtelee, mutta esimerkiksi Ruotsissa on havaittu 2000-luvulla PFOS:a ja PFOA:a koskevien käyttörajoitusten seurauksena näiden yhdisteiden pitoisuuksien laskeneen verinäytteissä samalla, kun lyhytkestuisempien yhdisteiden (mm. PFHxS ja PFBS) pitoisuudet ovat kasvaneet (Glynn ym. 2012).

Toistaiseksi käytössä olevat terveysperusteiset viitearvot PFAS-yhdisteille koskevat lähinnä PFOS:a ja PFOA:a. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen (EFSA) on tuoreessa arviossaan esittänyt turvallisen saannin viitearvoksi (TWI, Tolerable Weekly Intake) epidemiologisiin tutkimuksiin perustuen PFOS:lle 13 ng/kg/vko ja PFOA:lle 6 ng/kg/vko (EFSA 2018a). Nämä ovat kertaluokkia pienempiä kuin EFSA:n aiemmat, vuonna 2008 esittämät ja yleisesti sovelletut viitearvot (TDI, Tolerable Daily Intake) 150 ng/kg/vrk (PFOS) ja 1500 ng/kg/vrk (PFOA). Kriittisiksi vaikutuksiksi EFSA:n uudessa arviossa on tunnistettu veren kolesterolin lisääntyminen (PFOS ja PFOA) ja rokotusvasteen heikentyminen (PFOS). Tiedot eurooppalaiset asiantuntijaorganisaatiot ovat suhtautuneet kriittisesti EFSA:n uusiin TDI-arvoihin, jotka ovat pienempiä kuin useiden väestöryhmien keskimääräinen kokonaissaanti ravinnon kautta (EFSA, 2018b).

Suomessa Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL) on arvioinut suomalaisten altistumista PFOS:lle ja PFOA:lle. Mitatut pitoisuudet tutkimuksiin osallistuneiden henkilöiden verinäytteissä (seerumi) olivat pienempiä kuin EFSA:n uusien TDI-arvojen lähtötietoina käytetyt pitoisuudet (kuva 2; taulukko 3).

THL:n mukaan EFSA:n riskinarviossa määritetty kohonneen riskin raja ylittyy väestötasolla ainoastaan seerumin PFOS-pitoisuuden osalta erittäin paljon kalaa käyttävillä henkilöillä, ja näilläkin kalan käytön hyödyt ovat todennäköisesti suuremmat kuin PFAS-altistuksesta aiheutuvat haitat (THL 2019). EFSA:n lisäksi myös muut kansainväliset organisaatiot ovat esittäneet omia terveysperusteisia viitearvojaan PFAS-yhdisteille ja näitä koskeva toksisuustieto täydentyy jatkuvasti (taulukko 3).

EU:n vesipolitiikan alan prioriteettiaineita koskevassa direktiivissä (2013/39/EU) on annettu pintaveden PFOS-pitoisuudelle (PFOS ja sen johdannaiset) ympäristölaatu normit (EQS = Environmental Quality Standard; AA = sallittu vuosikeskiarvo; MAC = sallittu, lyhytaikainen enimmäispitoisuus; $\mu\text{g/l} = 1\,000\text{ ng/l}$), joita sovelletaan direktiivin mukaisesti vesienhoidon suunnittelussa (taulukko 4). Näistä kansalliseen sääntelyyn valtioneuvoston asetuksessa vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006 on otettu pintaveden lyhytaikaista enimmäispitoisuutta (MAC) ja eliöstöä koskevat ympäristölaatu normit. Eliöstön ympäristölaatu normia sovelletaan sisä- ja rannikkovesien kaloille.



Kuva 2. PFOS:n ja PFOA:n pitoisuus suomalaisten seerumissa verrattuna EFSA:n riskinarviossa käytettyyn kohonneen riskin rajaan (THL 2019).

Taulukko 3. Kansainvälisten organisaatioiden esittämiä terveysperusteisia viitearvoja PFOS:lle ja PFOA:lle. PoD = Point of Departure (annos–vastesuhteen lähtöarvo); UF = Uncertainty Factor (epävarmuuskerroin); NOAEL = No-Observed-Adverse-Effect-Level (haitaton altistustaso eläinkokeissa); LOAEL = Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level (pienin havaittavia haittavaikutuksia aiheuttava altistustaso); BMDL = Benchmark Dose Lower-bound (luottamusvälin alaraja altistustasolla, joka aiheuttaa tietyn alhaisen vasteen, esim. 5 % tai 10 %); HED = Human Equivalent Dose (eläinkokeen annos-vastetiedoista, esim. NOAEL tai BMDL, farmakokineettisellä mallilla johdettu ekvivalentti annos ihmiselle).

Organisaatio	PFOS (ng/kg/d)			PFOA (ng/kg/d)		
	PoD	UF	TDI	PoD	UF	TDI
EFSA, 2008	30 000 (NOAEL)	200	150	300 000 (BMDL ₁₀)	200	1 500
EFSA, 2018a	21–25 ng/ml veri-plasma (BMDL ₅)	-	1,8 ¹⁾ (TWI 13)	9.2–9.4 ng/ml veri-plasma (BMDL ₅)	-	0,8 ¹⁾ (TWI 6)
Danish EPA, Tanska, 2015	33 000 (BMDL ₁₀)	1 230	30	3 000 (BMDL _{10_HED})	30	20
US EPA, 2016a; 2016b	515 (NOAEL _{HED})	30	20	5 300 (LOAEL _{HED})	300	20
ATSDR, 2018	515 (NOAEL _{HED})	300	2 ²⁾	821 (LOAEL ₁₀)	300	3 ²⁾

¹⁾ Johdettu farmakokineettisellä mallilla (PBKM) veriplasman PFOS-/PFOA-pitoisuudesta epidemiologisiin tutkimuksiin perustuen.

²⁾ MRL = Minimal Risk Level (tilapäinen viitearvo, keskipitkä altistus)

Taulukko 4. PFAS-yhdisteille asetetut ympäristölaatunormit ja esimerkkejä muista kansainvälisistä viitearvoista.

Alue	Viitearvo		Kuvaus	Viite
EU	AA-EQS, Sisämaan pintavedet	PFOS: 0,65 ng/l	Ympäristönlautunormi, pintaveden vuosikeskiarvo	2013/39/EU ja Vna 1022/2006
	AA-EQS, Muut pintavedet	PFOS: 0,13 ng/l		
	MAC-EQS, Sisämaan pintavedet	PFOS: 36 µg/l	Ympäristönlautunormi, pintaveden lyhytaikainen enimmäispitoisuus	
	MAC-EQS, Muut pintavedet	PFOS: 7,2 µg/l		
	EQS-eliöstö	PFOS: 9,1 µg/kg tp.	Ympäristönlautunormi, ahven (sisämaan pintavedet) ja silakka (rannikko-vedet)	
Ruotsi	Juomavesi	ΣPFAS11: 90 ng/l ^{a)}	Juomavesisuositus; ylittyessä vettä voi juoda, mutta pitoisuus tulisi saada pikaisesti laskemaan alle 90 ng/L	Livsmedelverket 2013
		ΣPFAS11: 900 ng/l ^{a)}	Juomavesisuositus; ylittyessä veden käyttöä juomiseen tai ruoanlaittoon tulee välttää, ja pitoisuus tulisi saada pikaisesti laskemaan alle 90 ng/L	
	Maaperä	PFOS: 3 µg/kg	Ohjearvo, herkkä maankäyttö (esim. asuinrakennusten piha-alueet)	SGI 2015
		PFOS: 20 µg/kg	Ohjearvo, epäherkkä maankäyttö, (esim. teollisuusalueet)	
	Pohjavesi	PFOS: 45 ng/l	Ohjearvo, pohjaveden suojele	
Tanska	Maaperä	PFOS: 390 µg/kg	Ohjearvo, terveysperusteinen, herkkä maankäyttö	Danish EPA 2015
		PFOA: 1 300 µg/kg	Ohjearvo, terveysperusteinen, herkkä maankäyttö	
	Juomavesi	PFOS: 100 ng/l	Ohjearvo, terveysperusteinen	
		PFOA: 300 ng/l		
Hollanti	Maaperä	PFOS: 6 600 µg/kg	Terveysperusteinen ohjearvo, herkkä maankäyttö (ei pohjaveden käyttöä)	RIVM 2016
		PFOS: 400 µg/kg	Ekologinen ohjearvo, maaekosysteemi (suora altistuminen)	RIVM 2016
		PFOS: 8 µg/kg	Ekologinen ohjearvo, maaekosysteemi (vaikutukset ravintoketjussa)	RIVM 2016
		PFOS: 11 µg/kg	Ohjearvo, kulkeutuminen juomavetenä käytettävään pohjaveteen (juomavesi 0,53 µg/l)	RIVM 2016
	Juomavesi	PFOS: 530 ng/l	Ohjearvo, terveysperusteinen	RIVM 2016
USA	Juomavesi	PFOS: 70 ng/l	Ohjearvo, terveysperusteinen	US EPA 2016c
		PFOA: 70 ng/l		US EPA 2016d

a) Viitearvo asetettu yhdentoista PFAS-yhdisteen summalle (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS ja 6:2 FTS)

Suomessa pohja- tai juomaveden PFAS-pitoisuuksille ei ole esitetty toistaiseksi virallisia viitearvoja. Valmisteilla olevassa asetuksessa vesienhoidon järjestämisestä annetun valtioneuvoston asetuksen (1040/2006) liitteen 7 muuttamisesta, pohjaveden ympäristölaatu normiksi yksittäiselle PFAS-yhdisteelle on kuitenkin ehdotettu pitoisuutta 0,1 µg/l ja PFAS-yhdisteiden summapitoisuudelle pitoisuutta 0,5 µg/l. Asetusluonnoksessa ei ole yksilöity, mitä PFAS-yhdisteitä pohjavedestä tulisi vesienhoidon suunnittelua varten määrittää tai mitä yhdisteitä summapitoisuuden laskenta koskee. Vesilaitosyhdistys on antanut jäsenlaitoksilleen lähettämässään kirjeessä (3/2015) suosituksen PFAS-yhdisteiden määrittämisestä tunnistetuilla riskialueilla (yli 10 yhdisteen määrittäminen, ja ainakin PFOS, PFOA ja PFHxS). Suosituksen mukaan talousvettä toimittavaa laitosta pyydetään ottamaan yhteyttä kunnan terveydensuojeluviranomaiseen ja tutkimaan myös toimitetun talousveden laadun, mikäli PFAS-yhdisteiden summapitoisuus vesilaitoksen pohjavesinäytteissä on yli 0,1 µg/l. Parhaillaan tarkistettavassa EU:n juomavesidirektiivin 98/83/EC luonnosversiossa PFAS-yhdisteiden laatuvaatimukseksi yksittäiselle yhdisteelle on esitetty arvoa 0,1 µg/l ja PFAS-summapitoisuudelle arvoa 0,3 µg/l. EU-parlamentti on ehdottanut, että vaatimus koskisi vain pitkäketjuisia yhdisteitä.

Lisäksi eri maissa on esitetty lukuisia muita viitearvoja PFAS-yhdisteiden ympäristöpitoisuuksille sekä juomavedelle (taulukko 4). Kuten terveysperusteiset enimmäissaantiarvot, myös muut kansainväliset viitearvot koskevat toistaiseksi lähinnä PFOS:a ja PFOA:a tai perustuvat niitä koskevaan tutkimustietoon.

Ympäristölaatu normien ja muiden eri maissa annettujen viitearvojen soveltamiskäytännöt ja määrittämisperusteet vaihtelevat, mistä syystä ne eivät ole suoraan vertailukelpoisia. Ympäristölaatu normien sekä eurooppalaisten juomavesiarvojen määrittämisessä PFOS:lle on kuitenkin käytetty pääosin samaa, EFSA:n vuonna 2008 antamaa turvallisen enimmäissaannin viitearvoa (TDI = 150 ng/kg/vrk). Edellä mainittuja, EFSA:n uudempia terveysperusteisia enimmäissaantiarvoja käytettäessä kyseiset viitearvot olisivat jopa kertaluokkia nykyistä pienempiä.

2.4 Käyttö ja esiintyminen paloharjoitusalueilla

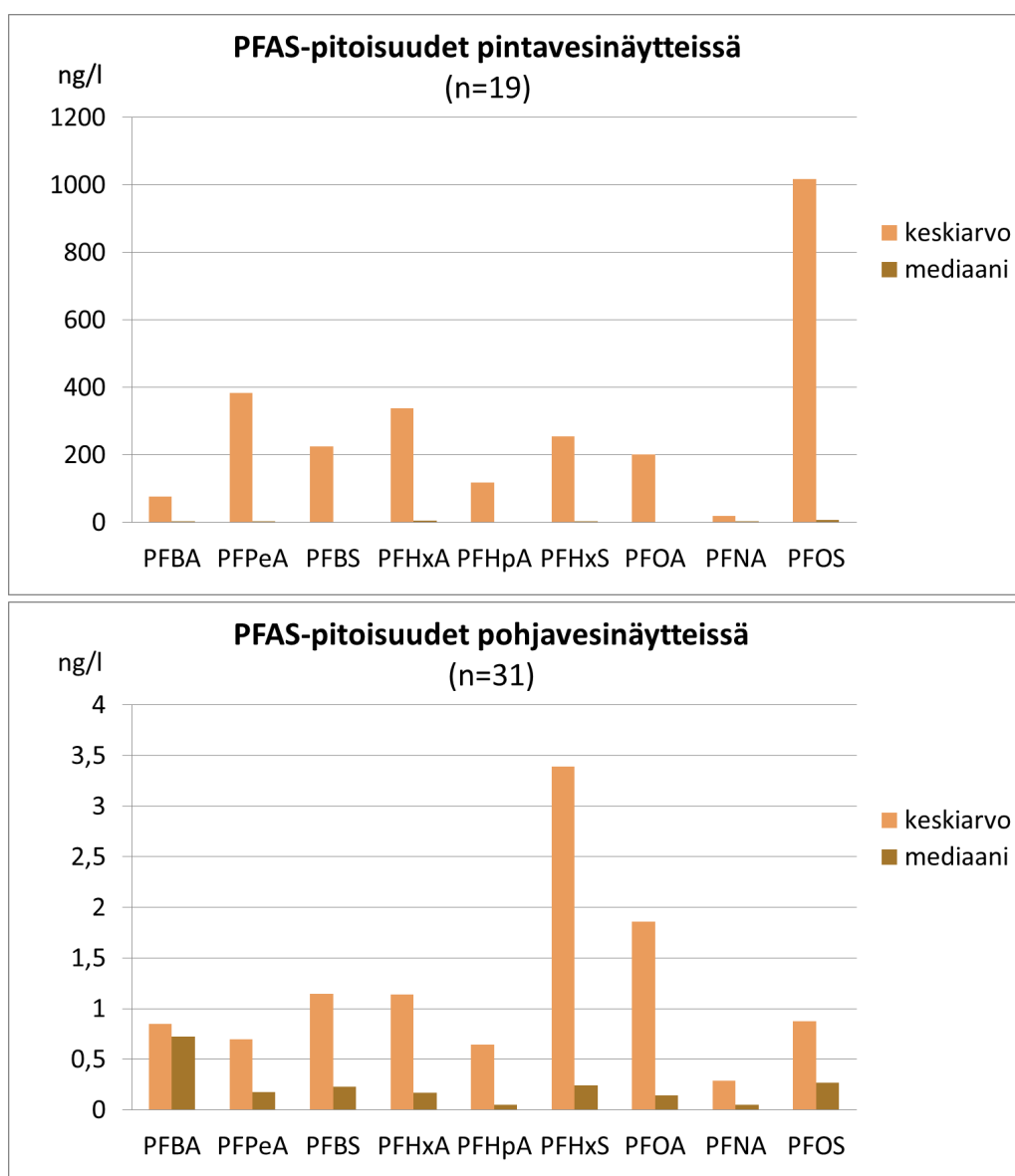
Kansainvälisten selvitysten perusteella PFAS-yhdisteiden merkittävimmät päästöt maaperään ja pohjaveeseen liittyvät PFAS-yhdisteitä sisältävien sammutusvaahtojen käyttöön. Erityisesti paloharjoitustoiminnassa sammutusvaahtoja on päässyt monilla alueilla toistuvasti suoraan maaperään, josta PFAS-yhdisteet voivat kulkeutua pohja- ja pintavesiin. Sammutusvaahdoissa PFAS-yhdisteitä on käytetty erityisesti ns. AFFF-vaahdoissa (aqueous film forming foam), joissa fluoriyhdiste muodostaa palavan materiaalin pinnalle hapensaantia vähentävän kalvon. PFOS:a, PFOA:a ja sulfonamideja (mm. perfluoroktaanisulfonamidi FOSA ja sen johdannaiset, kuten etyyliperfluorisulfonamidi EtFOSA) sisältäviä sammutusvaahtoja on valmistettu 1960-luvulta lähtien, ja 1980-luvun alussa markkinoille tuli fluoritelomeereja sisältäviä vaahtoja (Place ja Field 2012). Niissä käytettiin monenlaisia fluoritelomeereja, joissa telomeerin perfluoriatun ja fluorittoman hiiliaketjun suhde oli enimmäkseen 6:2, mutta myös 4:2 ja 8:2. Nämä vaahdot sisälsivät yhdisteitä, joiden hajoamistuotteina syntyy mm. 6:2 fluoritelomeerisulfonihappoa (6:2 FTS) (Harding-Marjanovic ym. 2015).

Suomessa PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahtoja on käytetty mm. pelastustoimen ja lentoasemien paloharjoitusalueilla, joita on noin 50. Suurina kertamäärinä sammutusvaahtoja käytetään lisäksi todellisissa palontorjuntatilanteissa. Fluorattujen sammutusvaahtojen käyttö alkoi Suomessa 1980-luvun puolivälissä ja 1990-luvulla käytettiin lähes yksinomaan perfluorattuja yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahtoja. Vuosina 1986–2002 muita perfluorattuja yhdisteitä kuin PFOS:a sisältäviä sammutusvaahtoja tuotiin Suomeen arviolta jopa neljä kertaa enemmän kuin PFOS-sammutusvaahtoja (Haavisto ja Retkin 2014). PFOS:a sisältävien sammutusvaahtojen käyttö EU:n alueella on ollut kielletty vuodesta 2011 alkaen, minkä lisäksi PFOS:n käyttö ja tuotanto ovat merkittävästi vähentyneet länsimaissa jo 2000-luvun alusta. Kiellon seurauksena PFOS on korvattu sammutusvaahdoissa mm. hiiliaketjultaan lyhyemmillä PFAS-yhdisteillä, kuten perfluoriheksaanisulfonihapolla (PFHxS), sekä fluoritelomeereil-

lä. Toisaalta EU:n alueelle voidaan tuoda sammutusvaahtoja myös Euroopan ulkopuolelta, jossa vastavia käyttö- ja tuotantorajoituksia ei välttämättä ole.

Suomessa PFAS-yhdisteiden esiintymistä ympäristössä sammutusvaahtojen käytön seurauksena on tutkittu alustavasti useilla pelastustoimen ja lentoasemien paloharjoitusalueilla. Näiden tutkimusten perusteella PFAS-yhdisteitä esiintyy yleisesti sekä paloharjoitusalueiden maaperässä että pinta- ja pohjavesissä, vaikka monilla alueilla sammutusharjoituksissa on käytetty viime vuosina enää vettä.

Useimmilla paloharjoitusalueilla PFOS on esiintynyt aineen käyttörajoituksista huolimatta tutkituista PFAS-yhdisteistä selvästi suurimpina pitoisuuksina erityisesti maaperässä ja pintavesissä. Pohjavedessä pääasiallisia yhdisteitä ovat PFOS:n lisäksi olleet PFHxS, PFOA, PFHxA ja PFBS. Eri yhdisteiden esiintymistä pinta- ja pohjavesissä on havainnollistettu kuvassa 3, joka perustuu SYKEN vuonna 2014 koordinoiman tutkimuksen tuloksiin. Hankkeen tutkimustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteissä 2 ja 3.



Kuva 3. PFAS-yhdisteiden pinta- ja pohjavesipitoisuuksien jakaumien keskiarvot ja mediaanit SYKEN vuonna 2014 koordinoimassa selvityksessä. Kuvista poistettu havainnollisuuden vuoksi kahden pinta- ja kolmen pohjavesinäytteen muita näytteitä merkittävästi suuremmat pitoisuudet sekä niiden pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden pitoisuudet, jotka olivat hyvin pieniä (liite2).

Suomessa aiemmin tehtyjen tutkimusten tuloksia tarkasteltaessa on syytä huomioda, että niissä ei ole usein määritetty kaikkia sammutusvaahdoissa yleisesti esiintyviä yhdisteitä, kuten fluoritelomeeri-sulfonihappoja (FTSA) ja perfluorialkyyli-sulfonamideita (FASA). FTSA:n, FASA:n ja muiden johdannaisyhdisteiden vuoksi maaperässä voikin olla merkittäviä määriä PFAA-yhdisteiksi hajoavia yhdisteitä, joita ei tavanomaisella laboratorioanalyysillä havaita. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa PFAA-johdannaisten mooliosuus AFFF-sammutusvaahdoista tutkittujen PFAS-yhdisteiden kokonaispitoisuudesta oli

41–100 % (Houtz ym. 2013). Samassa tutkimuksessa paloharjoitusalueelta kerätyissä ympäristönäytteissä johdannaisten osuus oli enää 23–28 % ympäristössä tapahtuneen muuntumisen seurauksena.

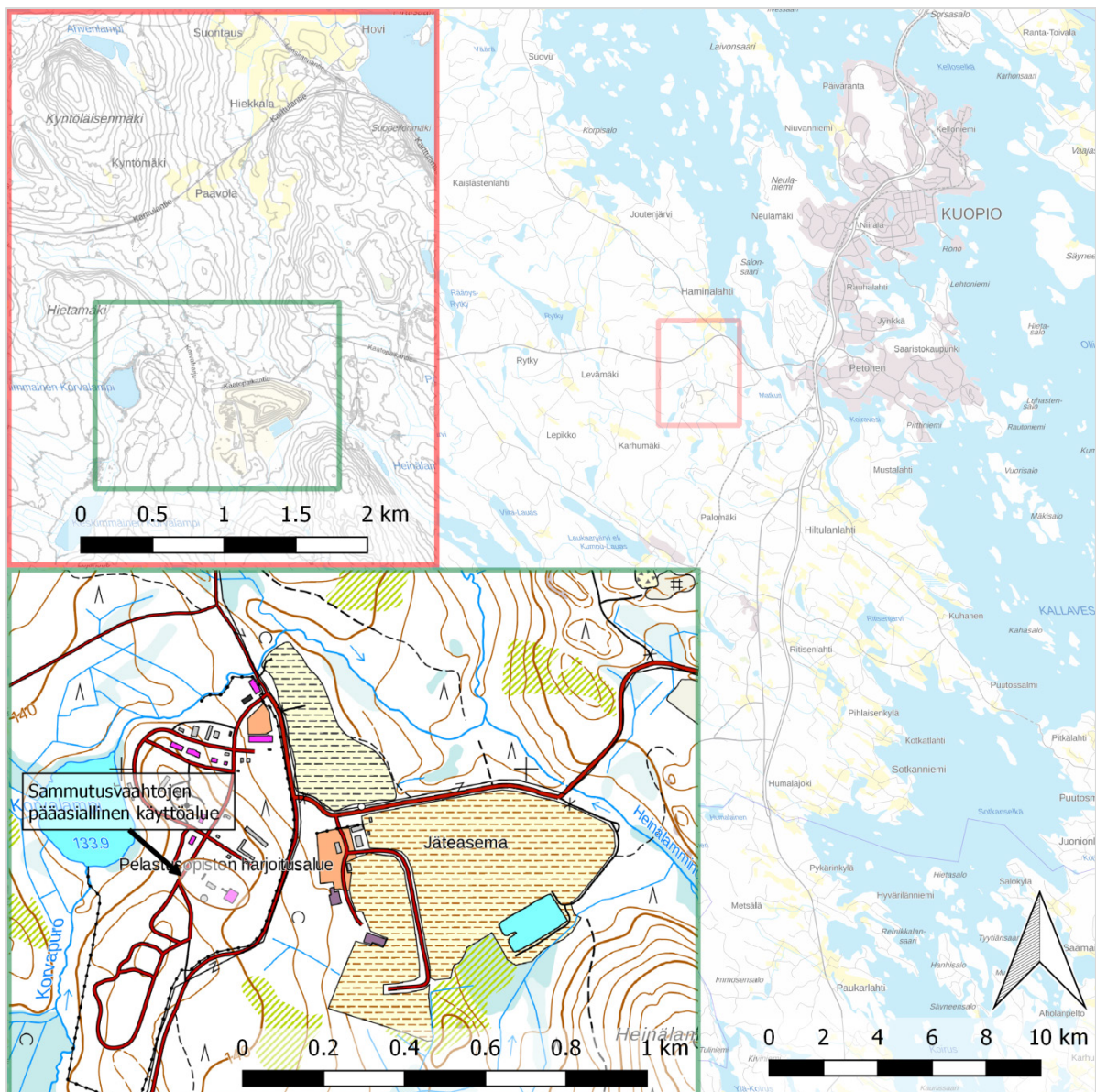
Lisäksi tutkimustulosten tulkinnassa on otettava huomioon, että PFAS-yhdisteillä on aina lukuisia muita päästölähteitä (ml. ilmalaskeuma), joiden merkitys erityisesti pintavesi- ja eliönäytteiden PFAS-pitoisuuksissa ei ole yksiselitteisesti erotettavissa paloharjoitustoiminnan päästöistä.

3 Hankkeen tutkimuskohteet

3.1 Kuopio

3.1.1 Paloharjoitusalue

Pelastusopiston harjoitusalue sijaitsee Korvaharjun kaupunginosassa noin 10 km etäisyydellä Kuopion keskustasta lounaaseen (kuva 4). Harjoitusalue on käytössä sekä ammatillisessa peruskoulutuksessa että erilaisilla täydennyskursseilla. Harjoitusaluetta käytetään myös viranomaisten yhteisten suuronnettomuusharjoitusten toteutukseen. Alueella on käytössä lukuisia erilaisia harjoitusympäristöjä palavien nesteiden onnettomuuksien harjoitteluun. Harjoitusalueen kokonaispinta-ala vuonna 2009 tehdyn laajennuksen jälkeen on 38 hehtaaria.

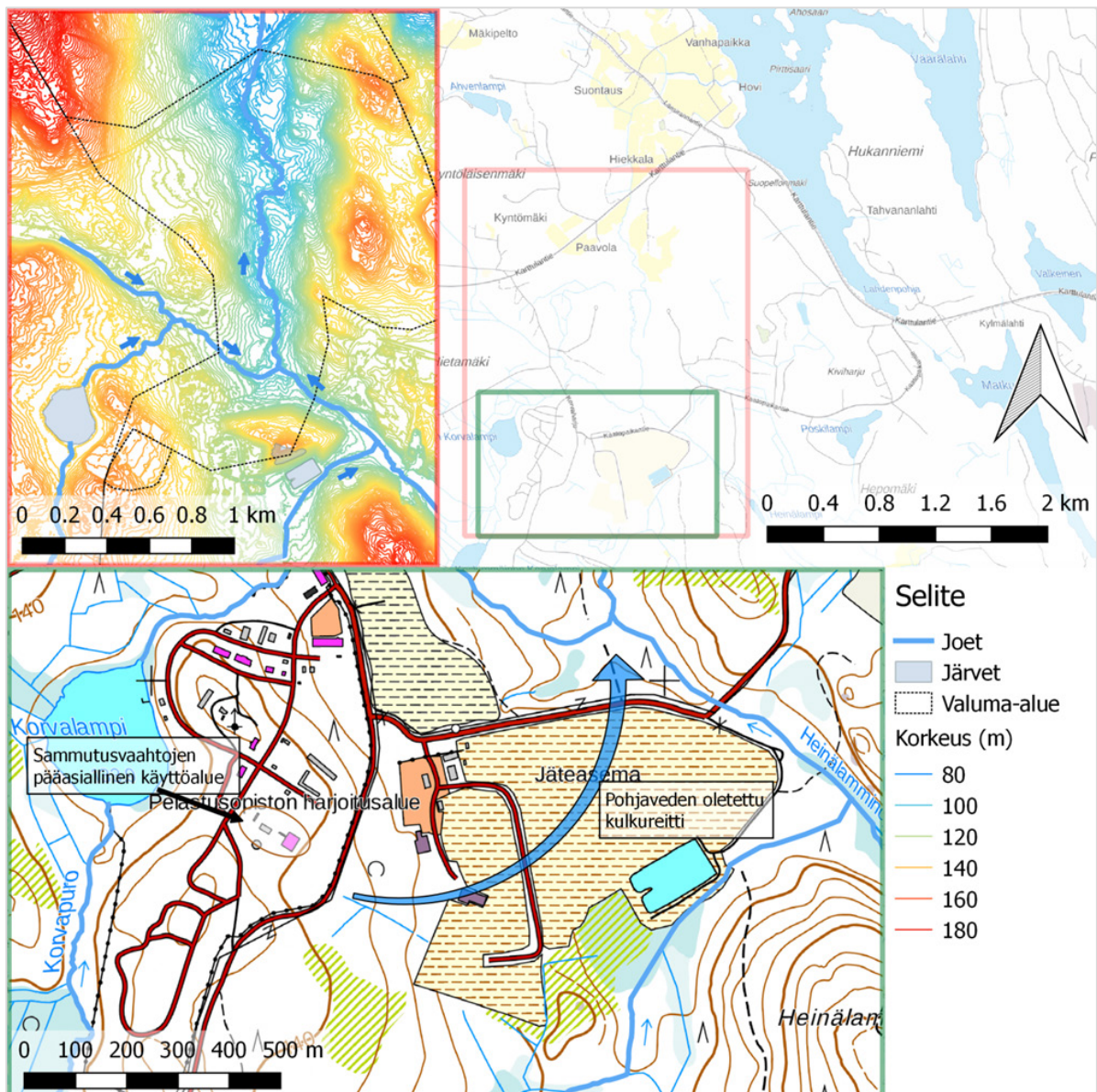


Kuva 4. Kuopion paloharjoitusalueen sijainti. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

Pelastusopiston harjoitusalue on toiminut vuodesta 1992 alkaen. Pelastusopistolta saadun tiedon mukaan harjoitusalueella ei ole käytetty ainakaan kymmeneen vuoteen PFOS:a sisältäviä vaahtonesteitä. Nykyisin harjoitustoiminnassa käytetään Fomtec Trainer E-Lite -harjoitusvaahtonestettä ja sitä ennen Towalex Green -vaahtoa, jota käytettiin esimerkiksi vuonna 2012 3740 litraa. Erityisesti 1990-luvulla alueella käytettiin harjoitusvaahtonesteiden sijaan markkinoilla käytössä olevia sammutusvaahtoja. Alueella käytettyjen sammutusvaahtojen kokonaiskäyttömääristä ja koostumuksesta ei ole saatavilla tarkkaa tietoa.

3.1.2 Ympäristöolosuhteet

Harjoitusalueen ympärillä on pääosin metsätalousmaata, lukuun ottamatta alueen itäpuolella olevaa jätekeskuksen (Jätekuukko) aluetta. Lisäksi harjoitusalueen itäpuolella noin 1,5–2 km etäisyydellä on kiviaineksen ottoalueita. Alueen maaperä on Geologian tutkimuskeskuksen maaperäkartan perusteella pääosin hiekkamoreenia. Harjoitusalueen mäellä on myös useita kalliopaljastumia.



Kuva 5. Kuopion kohteen ympäristöolosuhteet ja pinta- ja pohjavesien oletettu päävirtausreitti. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

Harjoitusalueen lähin vesistö on alueen länsipuolella oleva Alimmainen Korvalampi. Harjoitusalue sijaitsee pohjois-eteläsuuntaisella mäellä, minkä johdosta alueen länsiosien pintavedet valuvat Alimmaiseen Korvalampeen. Alueen itäosissa, missä palosammutustoimintaa pääasiassa harjoitetaan, pintavedet virtaavat mm. harjoitusalueen reunustavan ojan kautta itään kohti jätekeskusta ja päätyvät Heinälammin ojaan. Sekä Alimmaisen Korvalammen vedet että alueen itäpuolella muodostuvat pintavedet päätyvät ojien kautta Myllyjokeen ja siitä edelleen Kylänkeskusjoen kautta Kallaveden Haminalahteen (kuva 5).

Alueella muodostuvien pohjavesien virtaussuunnat vastaavat pääpiirteissään pintavesiä. Alueen länsipuolella muodostuvat pohjavedet virtaavat kohti Alimmaista Korvalampea ja koillisosan pohjavedet virtaavat koilliseen. Kaikki alueella muodostuvat pohjavedet päätyvät lopulta Myllyjokeen ja edelleen Kylänkeskusjoen kautta Haminalahteen. Harjoitusalue ei sijaitse luokitellulla pohjavesialueella. Lähin luokiteltu pohjavesialue (Kurkimäki) sijaitsee noin 6 km päässä harjoitusalueesta etelään.

Pelastusopiston harjoitusalueella polttoharjoituksia tehdään vain niille varatuilla kentillä. Kentät ovat asfaltti- tai betonipäällystettyjä ja pohjarakenteissa on muovikalvo. Palavien nesteiden harjoituksia varten alueella on säiliöpalosimulaattori, missä palo voidaan tehdä säiliön päälle tai ympäröivään vallitilaan. Lisäksi lammikkopaloja varten säiliöpalosimulaattorin vieressä on laakea allas (kuva 6). Palavien nesteiden palosimulaattorien ympäristöt ovat olleet asfaltoituja koko toiminnan ajan.

Palavien nesteiden palosimulaattorit uusittiin vuonna 2008. Silloin simulaattoreihin asennettiin suuttimet, joista palava neste (LIAV200, nykyiseltä nimeltään Nessol D40) syötetään suuttimista pienipisaraisena sumuna ilmaan, ja tämä sumu palaa. Sammutusharjoituksissa palo ei vaahdolla sammu, vaan kouluttaja sulkee nestesumusyötön sitä mukaa, kun vaahdotus näyttää onnistuvan.

Harjoituksen jälkeen hulevedet kerätään ja johdetaan tasausaltaiden, hiekkasuodatuksen ja öljynerotuksen jälkeen kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle. Osa hulevesistä on päätenyt harjoituskenttää reunustavaan ojaan (kuva 7), jossa ne osin imeytyvät pohjavedeksi tai virtaavat Heinälammin ojaan pitkin Myllyjokeen.



Kuva 6. Pelastusopiston harjoituskenttä (allaspalopaikka), Kuopio. Kuva: Mikael Takala.



Kuva 7. Oja, johon Kuopion harjoituskentän hulevedet laskevat. Kuva: Mikael Takala.

3.2 Joroinen

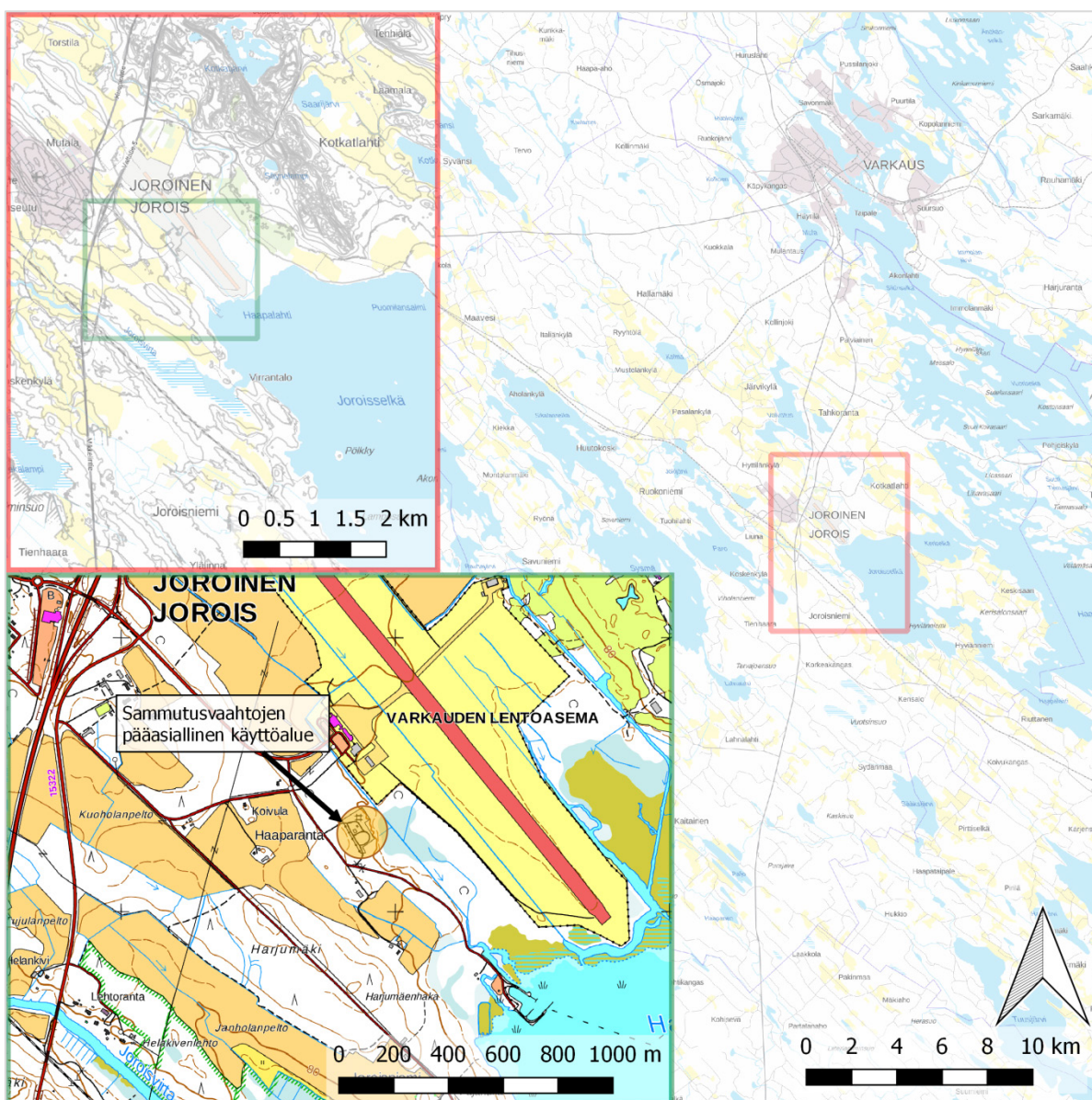
3.2.1 Paloharjoitusalue

Varkauden lentoaseman paloharjoitusalue sijaitsee Joroisten kunnassa ja rajautuu lentokenttään sen etelä-lounaisreunalla (kuva 8). Lentoaseman paloharjoitusalue on toiminut vuodesta 1974 alkaen. Alueella on käytetty sammutusvaahtoja paloharjoitustoiminnassa vuosina 1993–2012 arviolta 200–400 litraa vuodessa (Haavisto ja Retkin 2014). Tarkkaa tietoa alueella käytettyjen sammutusvaahtojen käytöstä ja koostumuksesta ei ole saatavilla. Finavian lentoasemilla ei ole käytetty sammutusvaahtoja harjoitustoiminnassa vuoden 2012 jälkeen. Varkauden lentoaseman paloharjoitusalue on ollut vuokrattuna Joroisten kunnalle vuosina 1993–2001 ja alue on siirtynyt Finavialta Etelä-Savon pelastuslaitoksen hallintaan vuonna 2004.

3.2.2 Ympäristöolosuhteet

Paloharjoitusalueen ympärillä on pelto- ja metsätalousmaata. Alue rajautuu koillis-pohjoisessa Varkauden lentokenttäalueeseen. Harjoitusalueesta noin 1 km länteen kulkee valtatie 5. Harjoitusalueen maaperä on maaperäkartan perusteella silttiä ja hienoa hiekkaa.

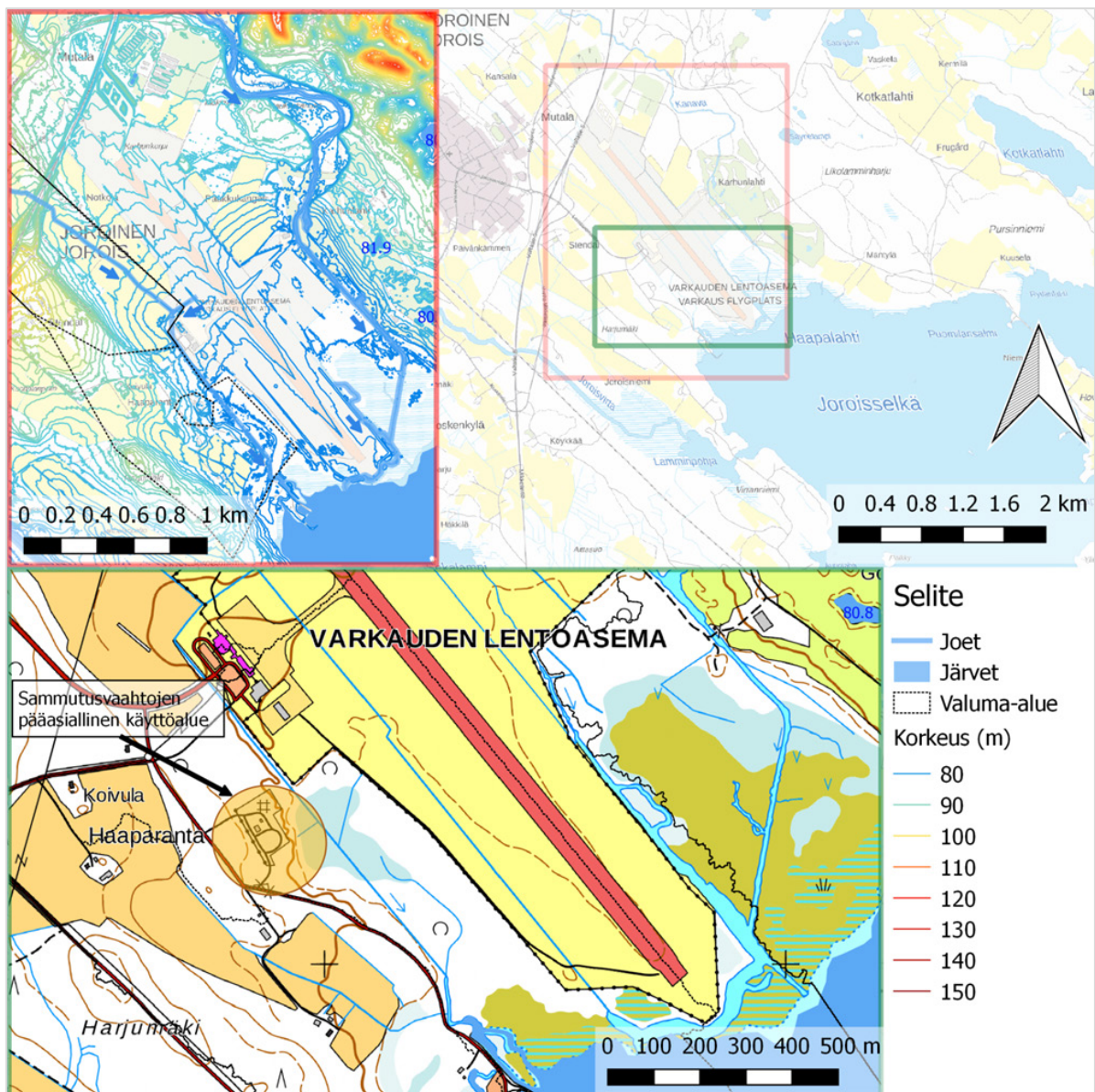
Harjoitusalueen lähin järvi on Joroisselkä. Alueen pintavedet kulkeutuvat harjoitusalueen ja lentokentän välissä olevaan ojaan, joka laskee edelleen Joroisselän Haapalahteen. Oja saa alkunsa Valvatuksesta (kuvat 8 ja 9).



Kuva 8. Joroisten paloharjoitusalueen sijainti. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

Harjoitusalue ei sijaitse pohjavesialueella. Lähin luokiteltu pohjavesialue on alueen koillispuolella noin 1 km päässä harjoitusalueesta oleva Kotkaharjun vedenhankintaa varten tärkeä pohjavesialue (061701). Alueella muodostuvat pohjavedet purkautuvat Joroisselän Haapalahteen.

Sammutusvahtojen pääasiallinen käyttö on tapahtunut paloharjoitusalueen ympyränmuotoisella harjoituskentällä (kuva 10). Kentällä on sorapäälyste, minkä alla olevan tiiviskalvon päältä suotovedet kerätään ja johdetaan öljynerotuksen kautta samaan Joroisselkään laskevaan ojaan, johon myös alueella muodostuvat pintavedet laskevat (kuva 11).



Kuva 9. Joroisten kohteen ympäristöolosuhteet. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.



Kuva 10. Joroisten harjoituskenttä. Kuva: Mikael Takala.

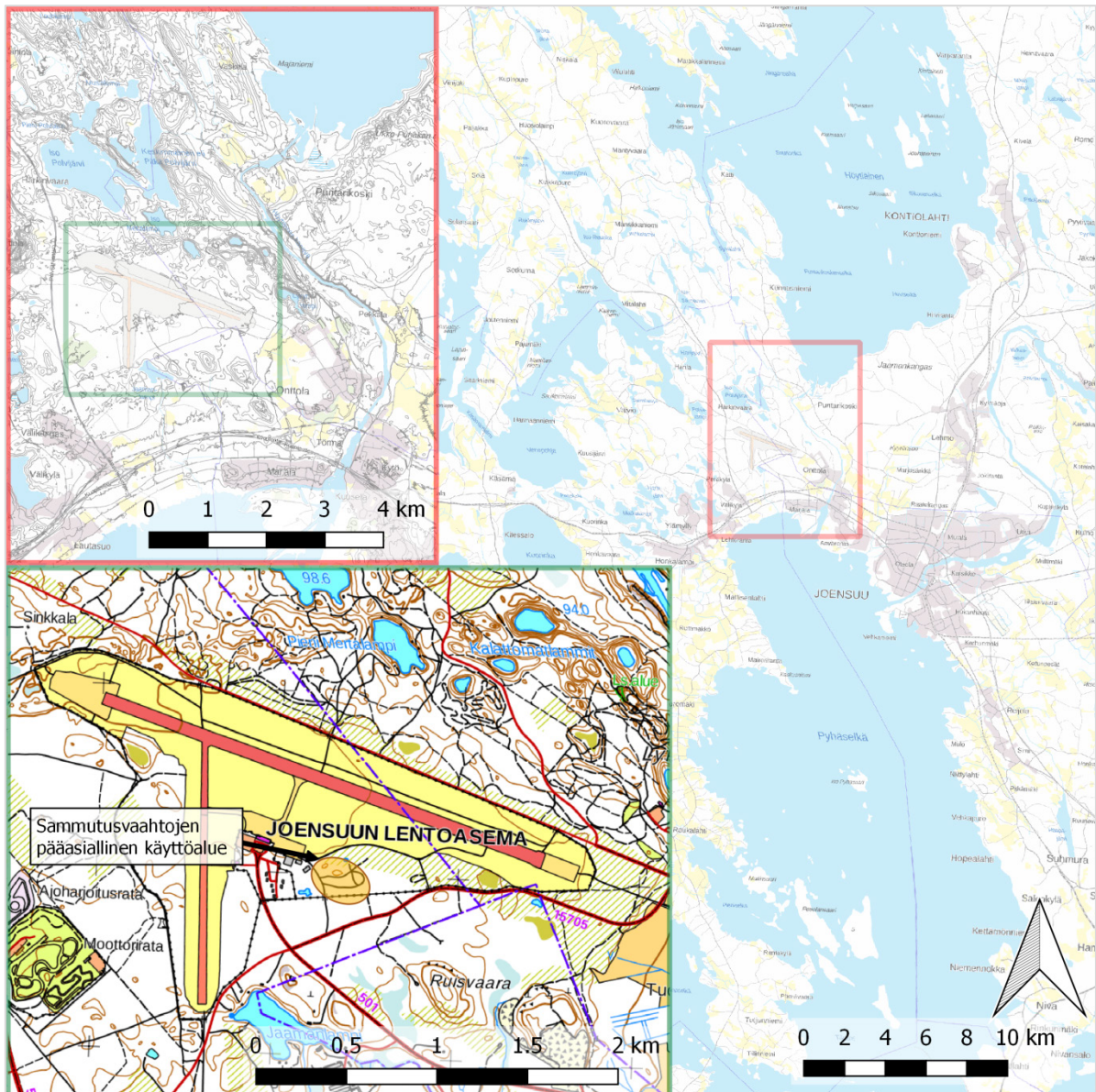


Kuva 11. Joroisselän Haapalahteen (taustalla) laskeva oja, johon harjoitusalueen pinta- ja suotovedet kulkeutuvat. Kuva: Mikael Takala.

3.3 Joensuu

3.3.1 Paloharjoitusalue

Joensuun lentoaseman paloharjoitusalue sijaitsee Liperin kunnassa Joensuun lentokenttäalueella noin 400 metriä kiitotien eteläpuolella (kuva 12). Paloharjoitusalue on toiminut vuodesta 1983 alkaen. Joensuun lentoaseman ympäristölupapäätöksen (Itä-Suomen ympäristölupavirasto 2008) mukaan harjoitusalueella on käytetty aiemmin vuosittain keskimäärin 400 litraa sammutusvaahdonesteitä. Sammutusvaahdon vuosittainen varastoitu määrä alueella on ollut enimmillään 1 600 litraa. Paloharjoitusalueella käytetyn Sthamex AFFF 3 % -vaahdon on ilmoitettu sisältävän < 5 % fluorattuja pinta-aktiivisia aineita. Tarkempaa tietoa sammutusvaahdon käyttömääristä ja koostumuksesta ei ole saatavilla. Finavian lentoasemilla ei ole käytetty sammutusvaahdot harjoitustoiminnassa vuoden 2012 jälkeen. Vuodesta 2016 alkaen myös paloautojen sammutuslaitteistojen testaus on tehty pelkkää vettä käyttäen.

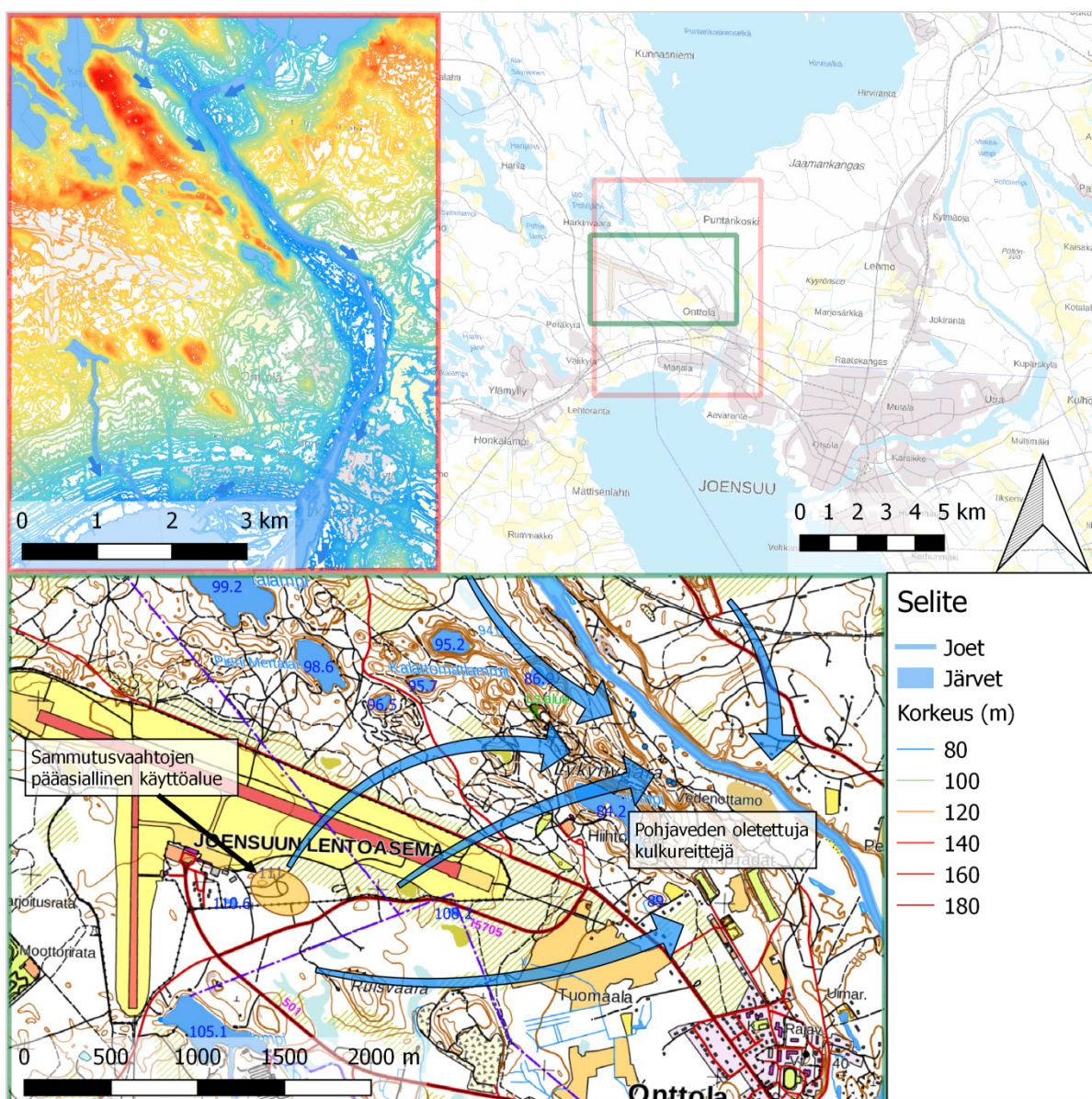


Kuva 12. Joensuun lentoaseman paloharjoitusalueen sijainti. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

3.3.2 Ympäristöolosuhteet

Joensuun lentoaseman paloharjoitusalue sijaitsee II-Salpausselän Jaamankankaan reunamuodostuma-alueella. Alueen maaperä on hiekkakangasta, jossa päämaalajina on hieno hiekka. Paikoin alueella esiintyy silttistä tai karkeaa hiekkaa. Lentoaseman ympäristössä tehtyjen kairauksen ja seismisten luotausten perusteella maa-ainesten kerrospaksuuden arvioidaan olevan noin 20–30 metriä (Itä-Suomen ympäristölupavirasto 2008).

Harjoitusalue sijaitsee Lykynlammen 1-luokan (0727655V) pohjavesialueen muodostumisalueella. Pohjavesialueella, noin kaksi kilometriä harjoitusalueesta koilliseen, on luode-kaakkoissuuntainen pitkittäisharju, jonka ydinosa on vettä hyvin johtavaa ja kivistä karkeaa hiekkaa sekä soraa. Harju on tyyppiltään antikliininen eli ympäristöönsä pohjavettä purkava. Lykynvaaran vedenottamo, josta Joensuu kaupunki ottaa tällä hetkellä vettä noin 1 500 m³/vrk, sijaitsee pitkittäisharjun alueella noin kaksi ja puoli kilometriä paloharjoitusalueesta itä-koillisuuntaan. Harjoitusalueella muodostuvat pohjavedet virtaavat kohti vedenottamoa (kuva 13).



Kuva 13. Joensuun kohteen ympäristöolosuhteet. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

Paloharjoitusalueen varsinainen harjoituskenttä on rakenteeltaan samanlainen kuin Varkauden lentoaseman paloharjoitusalueella (ks. luku 3.2.2). Ympyränmuotoisen ja sorapäälysteisen sammutusalueen pohjalle on asennettu tiiviskalvo, minkä päältä vedet kerätään ja ohjataan öljyn erottimen kautta alueen luoteispuolella noin 100 m etäisyydellä olevaan suppalampeen. Samaan lampeen ohjataan myös lentoaseman kiitotien keskiosassa muodostuvat hulevedet. Suppalampi on suorassa yhteydessä alueen pohjaveteen eikä sen vesiä purkaudu pintavaluntana vesistöihin. Alueella muodostuvien pintavesien määrä on muutoinkin hyvin vähäinen ja käytännössä kaikki alueella muodostuva valunta on pohjavettä.

3.4 Porvoo

3.4.1 Paloharjoitusalue

Porvoon entinen paloharjoitusalue sijaitsi Neste Oyj:n öljyjalostamon alueella Kilpilahden teollisuusalueella (kuva 14). Paloharjoitusalue, jossa jalostamon palokunta piti paloharjoituksia, oli käytössä 1980-luvulta vuoteen 2015. Harjoitusalueella käytettyjen sammutusvaahtojen käyttömääristä ja koostumuksesta ei ole saatavilla tarkempia tietoja.

Paloharjoitusalueen maaperää kunnostettiin vuonna 2016 massanvaihdolla ja alueelle alettiin rakentaa uutta Kilpilahden alueen voimalaitosta. Kunnostuksen jälkeen (2016–2019) alueen maa-aineksia poistettiin kallion pintaan asti uuden voimalaitoksen rakentamisen takia ja läjitettiin kasoille alueen läheisyyteen odottamaan täyttöjä ja maisemointeja. Nykyisin palojen sammutusta harjoitellaan uudella harjoitusalueella. Harjoittelussa voidaan käyttää myös PFAS-yhdisteitä sisältäviä vaahtoja. Käyttämättä jääneet vahtonesteet kerätään talteen ja toimitetaan hävitettäväksi.

Kilpilahden tehdasalueella sammutusvaahtoja on alueen teollisen historian aikana käytetty myös muilla alueilla kuin kunnostetulla paloharjoitusalueella, esimerkiksi todellisissa palontorjuntatilanteissa. Vuonna 1989 tehdasalueella, noin 700 m entisestä paloharjoitusalueesta pohjois-koilliseen, oli suuri säiliöpalo, jonka sammuttamisessa käytettiin noin 260 m³ vahtonesteitä. Lisäksi alueella on muita toimintoja, kuten jäteveden puhdistamo, joista PFAS-yhdisteitä on päässyt tai edelleen pääsee alueen ympäristöön. Tehdasalueen PFAS-päästölähteitä on käsitelty tarkemmin luvussa 5.7.

3.4.2 Ympäristöolosuhteet

Kilpilahden teollisuusalueeseen kuuluu noin 1 300 ha maata ja noin 300 ha vesialuetta, joista suurinta osaa käyttää Nesteen jalostamo. Teollisuusalue rajoittuu sen pohjois-itäsuunnassa mereen. Teollisuusalueen välittömässä läheisyydessä ei ole asutusta. Tehdasaluetta ympäröivät maa-alueet ovat pääasiassa maa- ja metsätalouskäytössä.

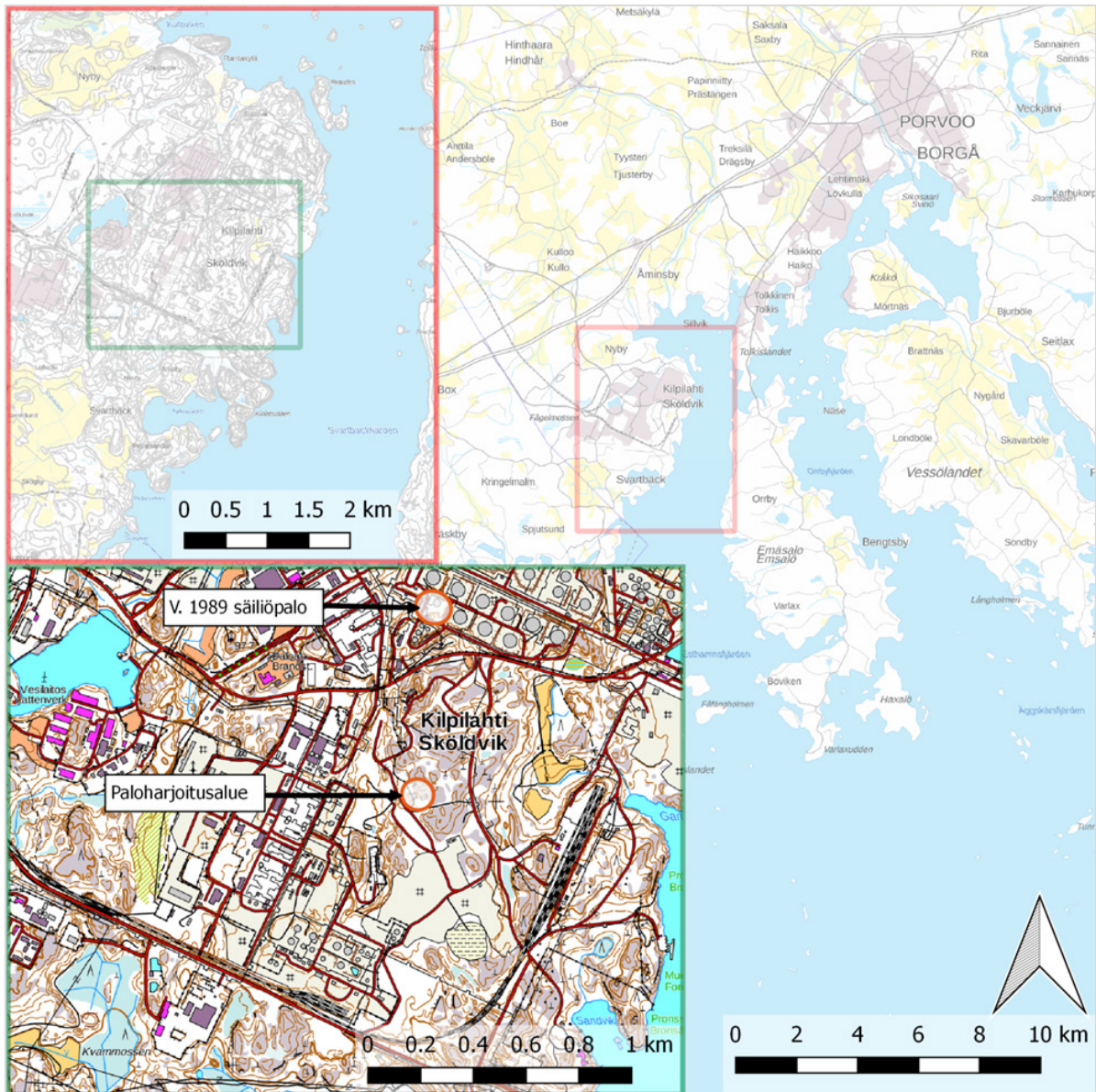
Suurin osa Kilpilahden teollisuusalueen maastosta on avokalliota. Kallio on topografialtaan pieni-piirteistä ja maastossa on näkyvissä jyrkäniteitä ja painanteita. Aluetta on muokattu merkittävästi tuotantolaitosten rakentamisen ja mm. mittavien louhintatäyttöjen yhteydessä.

Alueen kallioperä on osin erisuuntaisten kallioperän rikkonaisuusvyöhykkeiden halkomaa. Merkittävien rikkonaisuusvyöhyke kulkee tehdasalueen halki pohjois-etelä-/luoteis-kaakkoissuunnassa. Kallioharjanteiden välisissä painanteissa on kalliota peittävä moreenikerros sekä paikoin lajittuneita hiekka- ja soramaalajeja, jotka ovat peittyneet savi- ja silttikerrostumilla syvempien painanteiden keskiosissa. Alueen irtomaakerrokset ovat pääosin ohuita. Kallioperän ruhjeissa maakerrospaksuus on kuitenkin usein suurempi, sillä ruhjeet ovat monin paikoin täyttyneet irtomailla. Alavilla alueilla maaperä on pääosin savikkoa.

Kilpilahden teollisuusalue ei sijaitse luokitellulla pohjavesialueella. Lähin 2-luokan muu vedenhankintakäyttöön soveltuva pohjavesialue (Mickelsböle, 0161307) sijaitsee noin 5 km tehdasalueesta luoteeseen. Varsinainen pohjaveden muodostuminen Kilpilahden alueella on vähäistä johtuen kallioisesta maastosta. Toisaalta, koska alueella on vain vähän irtomaakerroksia ja kallioperä on rikkonaista, merkit-

tävä osa alueella muodostuvista valumavesistä liikkuu kallioruhjeissa, joista vesi purkautuu suoraan tai laskuojien kautta mereen. Kilpilahden alueen pohjavesien suojasuunnitelman mukaan kallioperä on heikosti vettä johtavaa (WSP 2011). Täyttömaakerrokset, etenkin louhepenkereet, lisäävät merkittävästi veden virtausta.

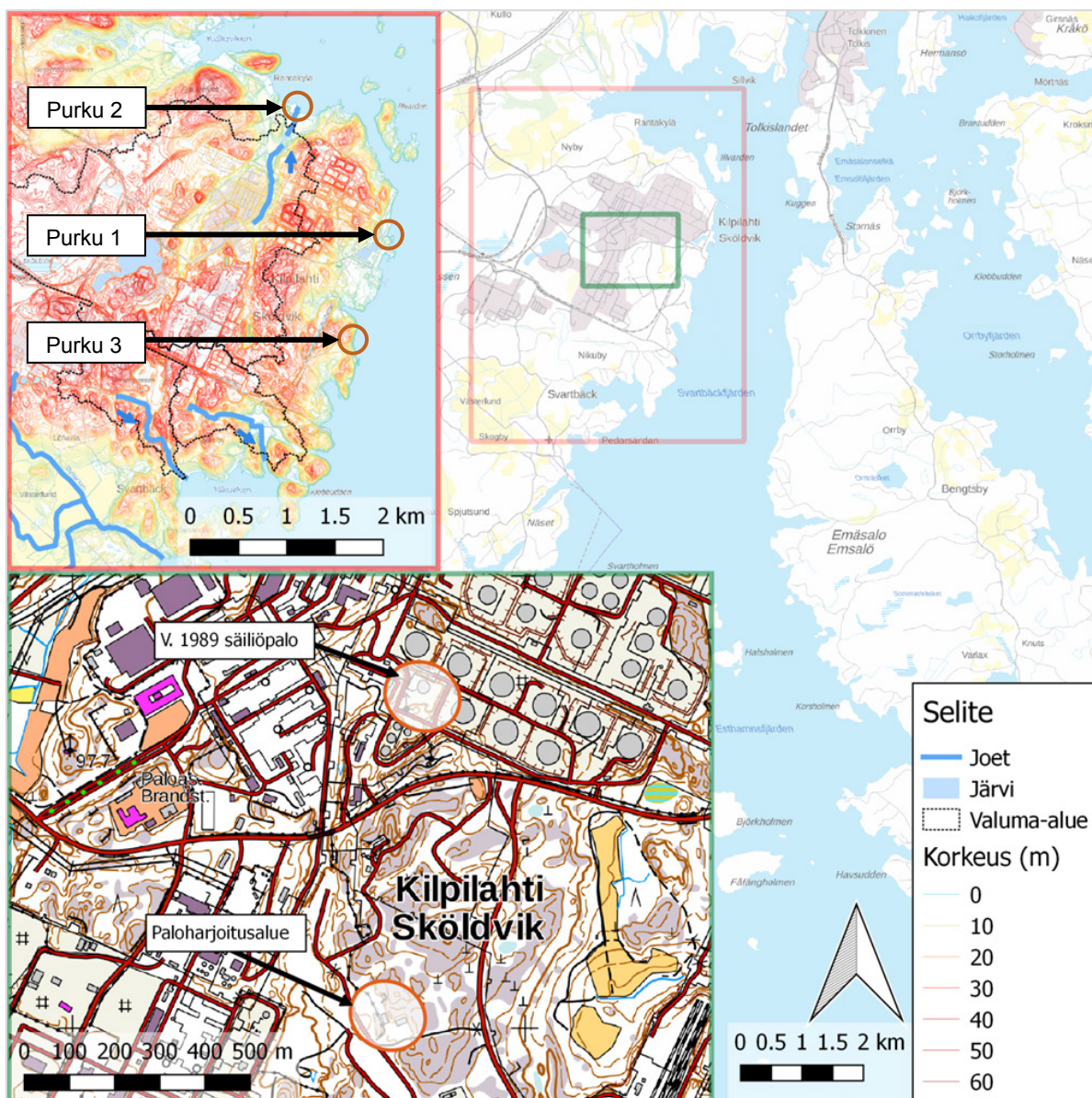
Pääosa tehdasalueella muodostuvista pinta- ja jätevesistä ohjataan mereen kolmen purkupisteen kautta (kuva 15). Nesteen jalostamon, Borealis Polymers Oy:n petrokemiantehtaiden sekä Oy AGA Ab:n toiminnoissa syntyvät jätevedet johdetaan ensin jätevedenpuhdistamolle, josta puhdistettu jätevesi johdetaan mereen purkukohdasta 1. Mereen johdettavan puhdistetun jäteveden määrä on noin 650 m³/h. Kartanonlahden puron eli purkukohdan 2 kautta mereen johdetaan mm. pääosa alueen sadevesistä (100 m³/h, viemäröimätön alue), jalostamon kattilalaitoksen ulospuhallusvedet (60 m³/h), vesilaitoksen hiekkasuodattimien huuhteluvedet (30 m³/h) sekä suljetun kaatopaikan suotovedet (10 m³/h). Purossa on öljynerotuspatoja ennen vesien purkua mereen. Purkukohta 3 on merivesitunnelin purkupiste. Meri-



Kuva 14. Porvoon kohteen sijainti. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

vesitunneliin johdetaan mm. jalostamon jäähdytysvedet (140 000 m³/h), energialaitoksen suolanpoistolaitoksen elvytys- ja huuhteluvedet (125 m³/h), voimalaitosalueen kattiloiden ja kaasuturbiinivoimalaitos 3:n ulospuhallusvedet (25 m³/h), teollisuusalueella toimivan Borealis Polymers Oy:n muovitehtaiden jätevedet (190 m³/h) sekä Bewi Styrochem Oy:n ja Ashland Finland Oy:n puhdistetut jätevedet. Merivesitunneliin kulkeutuu myös osa tehdasalueella muodostuvista valumavesistä. Varsinaisten purkupisteiden lisäksi tehdasalueella muodostuvia valumavesiä kulkeutuu mereen useissa muissa pisteissä alueella olevien ojien, norojen ja purojen kautta.

Entisen paloharjoittelualueen ympäristössä muodostuvat valumavedet kulkeutuvat osin alueen länsipuolella sijaitsevan ruhjevyöhykkeen ja kallioon louhitun ajorampin kautta merivesitunnelin altaaseen, mistä ne purkautuvat mereen tunnelin purkupisteen 3 kautta. Osa alueen valumavesistä virtaa todennäköisesti samaa ruhjevyöhykettä pitkin etelään kohti Lillvikenin suota ja purkautuu sieltä edelleen Nikuvikenin lahteen Nikuvikenin ojan kautta.



Kuva 15. Porvoon kohteen ympäristöolosuhteet. Taustakartat ja korkeusmalli: Maanmittauslaitos.

4 Aineisto ja menetelmät

4.1 Näytteenotto ja tutkitut yhdisteet

Kohdekohtaiset tutkimus- ja näytteenottosuunnitelmat laadittiin aiempien selvitysten ja maastokatselmusten perusteella paikallista asiantuntijatietoa hyödyntäen. Kuopion, Joroisten ja Porvoon tutkimuskohteissa näytteenotto kohdennettiin erityisesti paloharjoitusalueiden pintavalumavesiin ja purkuvesistöihin. Joensuussa pääasiallisena näytteenottomatriisina oli pohjavesi. Tutkimuskohteissa tehtiin myös PFAS-yhdisteiden päästölähteiden karakterisoimiseksi tarvittavia maaperätutkimuksia (Joroinen ja Joensuu) sekä vesistöpäästöjen arvioimiseksi tarvittavia virtausmittauksia (Kuopio ja Joroinen). Lisäksi selvitettiin PFAS-yhdisteiden (taulukko 5) pitoisuuksia lieroissa Joroisissa, sedimenttinäytteissä Kuopiossa ja purkuvesistöjen kalanäytteissä Porvoossa ja Joroisissa. Joroisissa ja Kuopiossa altistettiin POCIS-passiivikeräimiä ja Porvoossa SorbiCell-keräimiä.

Kaikki ympäristönäytteet analysoitiin Suomen ympäristökeskuksen laboratoriossa, lukuun ottamatta Porvoon kohteen vesinäytteitä, jotka analysoitiin Ramboll Analyticsin / Eurofins Lahden, ALS:n ja SGS:n laboratorioissa sekä SorbiCell-keräinnäytteitä, jotka analysoitiin Eurofinsilla Tanskassa.

Taulukko 5. Tarkastellut PFAS-yhdisteet.

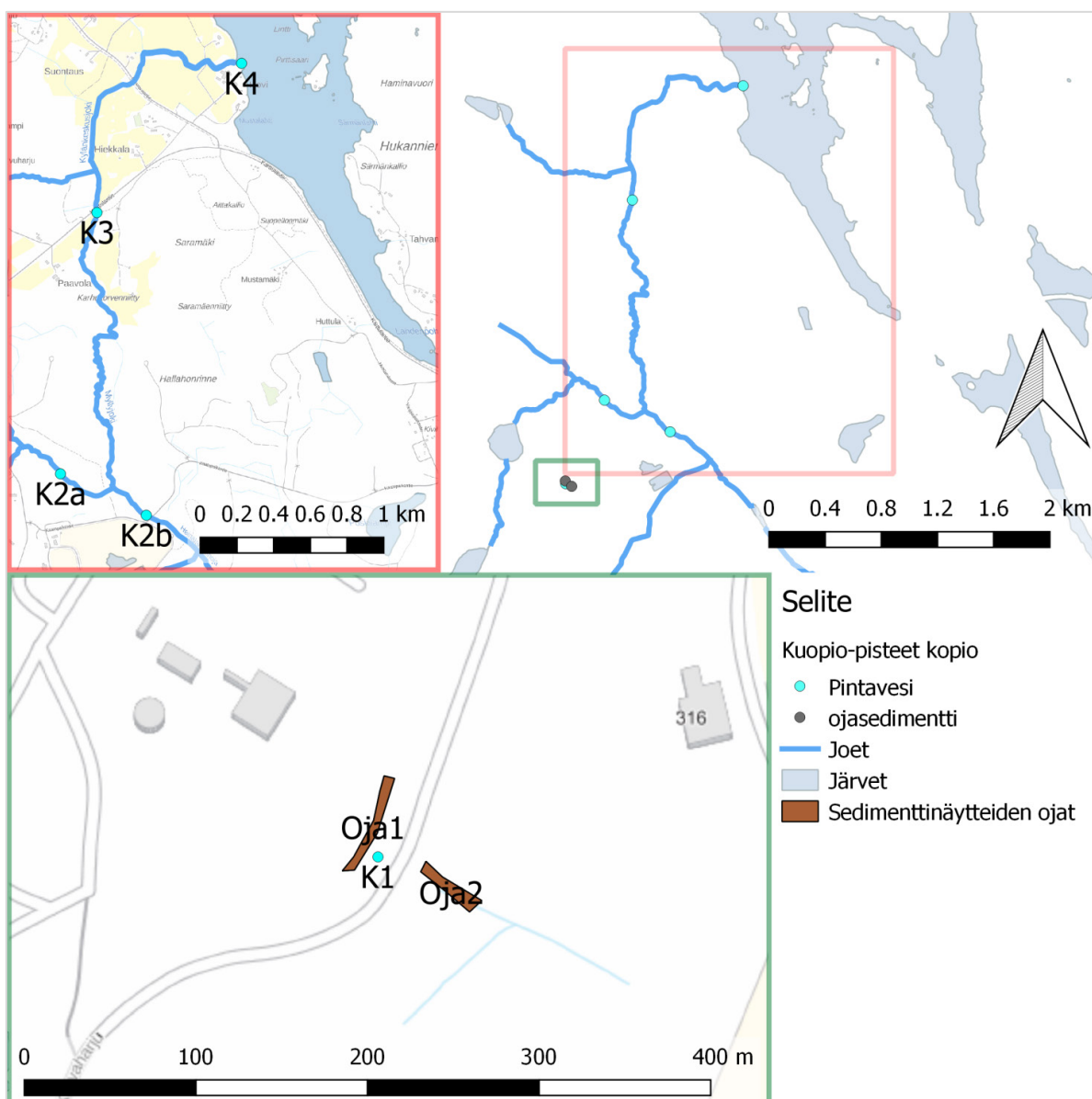
Lyhenne	Yhdiste	CAS-nro	Hiililuku
PFBA ^{1-3,5}	Perfluoributaanihappo	375-22-4	4
PFPeA ^{1-3,5}	Perfluoripentaanihappo	2706-90-3	5
PFHxA ^{1-3,5}	Perfluoriheksaanihappo	307-24-4	6
PFHpA ^{1-3,5}	Perfluoriheptaanihappo	375-85-9	7
PFOA ¹⁻⁵	Perfluorioktaanihappo	335-67-1	8
PFNA ^{1-3,5}	Perfluorinonaanihappo	375-95-1	9
PFDA ^{1-3,5}	Perfluoridekaanihappo	335-76-2	10
PFUdA ^{1-3,5}	Perfluoriundekaanihappo	2058-94-8	11
PFDoA ^{1,3}	Perfluoridodekaanihappo	307-55-1	12
PFTTrDA ^{1,3}	Perfluoritridekaanihappo	72629-94-8	13
PFTeDA ¹	Perfluoritetradekaanihappo	376-06-7	14
PFHxDA ^{1,3}	Perfluoriheksadekaanihappo	67905-19-5	16
PFODA ^{1,3}	Perfluorioktadekaanihappo	16517-11-6	18
PFBS ^{1-3,5}	Perfluoributaanisulfonihappo	29420-49-3 (K-suola)	4
PFHxS ^{1-3,5}	Perfluoriheksaanisulfonihappo	3871-99-6 (K-suola)	6
PFHpS ^{1,2}	Perfluoriheptaanisulfonihappo	375-92-8	7
PFOS ¹⁻⁵	Perfluorioktaanisulfonihappo	1763-23-1 (Na-suola)	8
PFDS ^{1-3,5}	Perfluoridekaanisulfonihappo	13419-61-9 (Na-suola)	10
4:2 FTS ¹	4:2-fluoritelomeerisulfonihappo	757124-72-4	6
6:2 FTS ^{1,2,4,5}	6:2-fluoritelomeerisulfonihappo	27619-97-2	8
8:2 FTS ^{1,2,5}	8:2-fluoritelomeerisulfonihappo	39108-34-4	10
FOSA ^{1,4,5}	Perfluorioktaanisulfonamidi	754-91-6	8
N-EtFOSA ¹	N-etyyliperfluorioktaanisulfonamidi	4151-50-2	10

Analyysoitu: ¹ SYKE, ² Ramboll analytics, ³ SGS, ⁴ ALS, ⁵ Eurofins (SorbiCell-keräimet)

SYKEN laboratoriomäärittelyksissä tutkittiin kaikkiaan 13 perfluorikarboksylihapon (PFCA), viiden perfluorisulfonihapon (PFSA), kolmen fluoritelomeerisulfonihapon (FTSA), perfluorioktaanisulfonamidin (FOSA) sekä n-etyyliperfluorioktaanisulfonamidin (N-EtFOSA) pitoisuuksia näytteenottosuunnitelman mukaisesti otetuista maaperä-, vesi-, sedimentti- ja eliönäytteistä (taulukko 5).

4.1.1 Kuopio

Pelastusopiston paloharjoitusalueen ympäristöstä otettiin pintavesinäytteet 9.9.2016 ja 23.9.2016 harjoitusalueelta laskevasta ojasta, Kylänkeskusjoesta ja Haminalahdesta Kylänkeskusjoen purkukohdasta. Pintavesinäytteitä otettiin kolmas kierros 14.6.2017 sekä edellä mainituista näytepisteistä että kahdesta Kylänkeskusjokeen laskevasta sivujoesta (Heinälamminoja ja Alimmaisen Korvalammen laskuoja). Pintavesinäytteet otettiin noin 20 cm syvyydeltä suoraan laboratorion toimittamiin näytepulloihin. Näytteenottopisteet on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Kuopion näytepisteet. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

Pintavesinäytepisteisiin asennettiin näytteenoton yhteydessä (9.9.2016) myös POCIS-passiivikeräimet (ks. luku 4.3.3) sekä kipsipalikat, joiden avulla mitattiin veden virtausnopeutta (ks. luku 4.3.4).

Pintavesinäytteiden lisäksi otettiin paloharjoitusalueen ympärysojista sedimenttinäytteet kahdelta alueelta (kuva 16). Näytteenottoalueiden koko oli noin 500 m². Sedimenttinäytteet otettiin kokoomänäytteinä siten, että yksi näyte koostui 40 näytteenottoalueelta tasaisesti otetusta osanäytteestä. Osanäytteet otettiin ojasedimentin pinnasta 0–5 cm syvyydeltä.

Kesän 2017 näytteenoton yhteydessä määritettiin lisäksi Heinälamminojan ja Alimmaisesta Korvalammesta laskevan ojan virtaamat. Heinälamminojasta virtaama mitattiin V-padolla ja Alimmaisen Korvalammen laskuojasta ojavedestä mitatun virtausnopeuden ja uoman poikkileikkauspinta-alan perusteella (ks. luku 4.3.4).

4.1.2 Joroinen

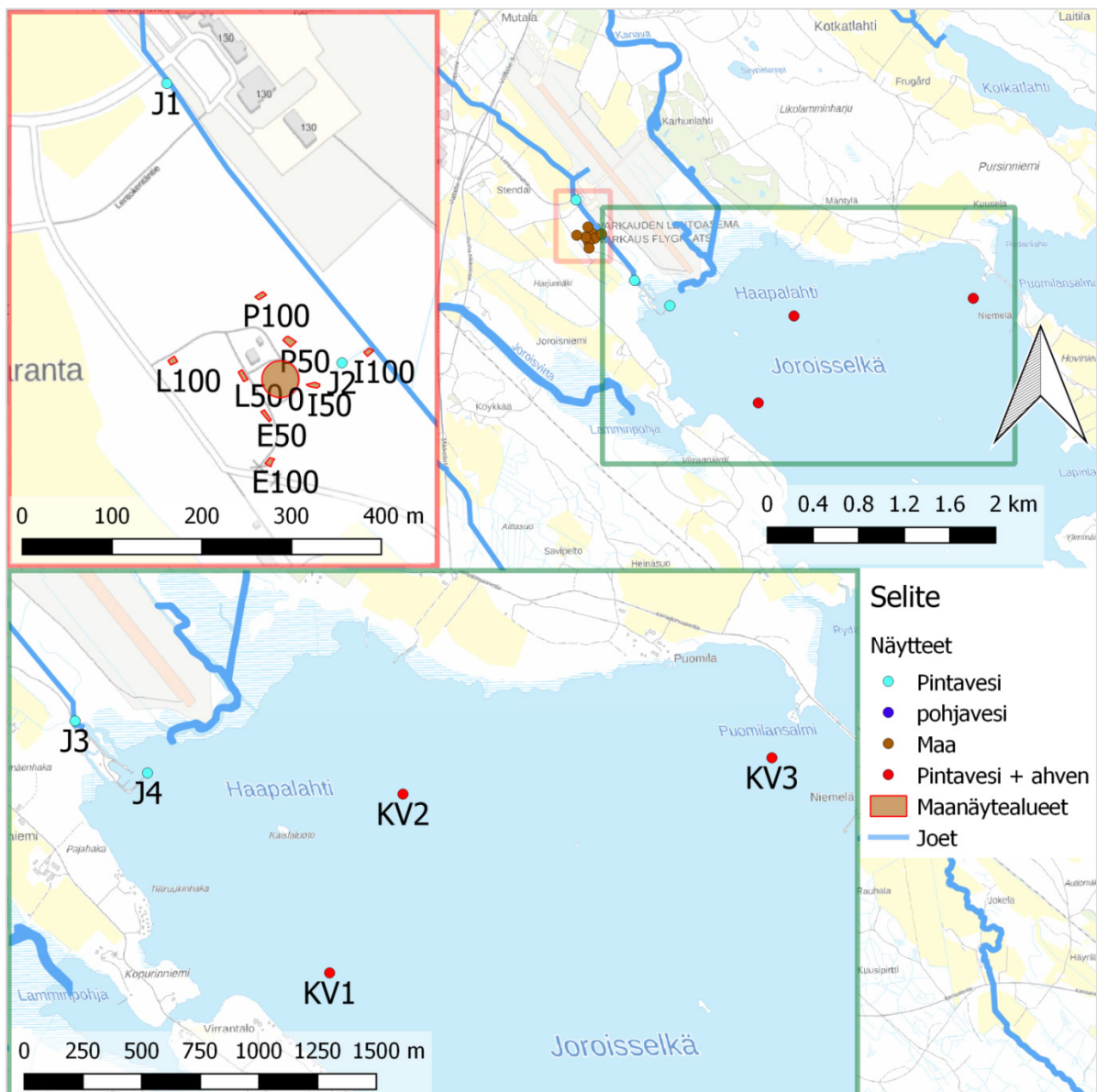
Varkauden lentoaseman paloharjoitusalueelta otettiin yhteensä 9 maanäytettä 5.7.2016. Näytteenotolla pyrittiin rajamaan PFAS-yhdisteiden oletettua päästölähdettä sekä selvittämään, kuinka laajalle alueelle sammutusvaaho voi harjoitustoiminnassa kulkeutua erityisesti ilmalevitteisesti.

Maanäytteet otettiin alueelta, jossa pääasiallinen paloharjoitustoiminta tapahtuu (harjoituskenttä), sekä säteittäin noin 50 ja 100 m päästä harjoituskentästä kaikista ilmansuunnista (kuva 17). Maanäytteet otettiin pintamaasta 0–5 cm syvyydeltä kokoomänäytteinä, jotka muodostettiin 50:stä noin 20 g:n osanäytteestä. Yksittäisen näytteenottoalueen koko oli noin 100 m². Alueen tiheä aluskasvillisuus sekä tiealueiden tiivis sepelipinnoite rajoittivat osanäytteiden systemaattista otantaa laajemmilta alueilta (kuva 18).

Maanäytteenotossa käytettiin ns. Grass plot -näytteenotinta (kuva 19). Näytteenottimesta osanäytteet siirrettiin LDPE-muovipussiin, joka suljettiin huolella. Koska Grass plot -näytteenotin polkaistaan maahan, näytteenottajan kengänpohjasta voi siirtyä näytteeseen siihen kuulumatonta ainesta. Näytteen kontaminoitumisen välttämiseksi myös näytteenottajan kengät suojattiin kertakäyttöisellä LDPE-pussilla. Harjoituskentällä osanäytteet otettiin Gras plot -näytteenottimen sijaan teräksisellä istutuslapiolla alueen sepelipäällysteen vuoksi. Näytteenottovälineet pestiin siirryttäessä näytteenottoalueelta toiselle.

Maanäytteiden lisäksi näytteenottoalueelta E (kuva 17) kerättiin lieroja (5.7.2016 ja 14.6.2017), joista määritettiin PFAS-yhdisteet. Lieroista todettuja pitoisuuksia käytettiin maaperäeliöstölle ja lieroja ravintonaan käyttäville nisäkkäille ja linnuille aiheutuvien riskien arvioinnissa.

Haapalahteen laskevan ojaveden PFAS-pitoisuudet määritettiin vesinäytteistä kolmesta näytepisteestä. Piste J1 sijaitsee virtaussuunnassa paloharjoitusalueen yläpuolella ja pisteet J2 sekä J3 paloharjoitusalueen alapuolella. Lisäksi vesinäytteet otettiin Joroisselän Haapalahdesta laskuojan suun edustalta (piste J4). Vesinäytteitä otettiin kolmella näytteenottokierroksella, 9.9.2016, 23.9.2016 ja 14.6.2017. Vesinäytteet otettiin noin 20 cm syvyydeltä suoraan laboratorion näytepulloon. Lisäksi näytepisteestä J4 otettiin yksi erillinen vesinäyte syvemmästä vesikerroksesta (14.6.2017). Pintavesinäytepisteisiin (J1–J4) asennettiin myös POCIS-passiivikeräimet (ks. luku 4.3.1). Näytepisteiden sijainnit on esitetty kuvassa 26. PFAS-yhdisteiden biokertyvyyden ja vesistövaikutusten arvioimiseksi Joroisselältä pyydettiin lisäksi ahvenia kolmesta näytepisteestä (KV1–KV3) pilkkimällä (avanto) tammikuussa 2018 (kuva 17). Avannoista otettiin kalastuksen yhteydessä myös yksittäiset vesinäytteet.



Kuva 17. Joroisten näytteenottopisteet. Maanäytteiden tunnuksissa kirjain kuvaa ilmasuuntaa ja luku etäisyyttä harjoituskentästä, esim. I50 = harjoituskentästä itään 50 m päässä. Taustakartat: Maanmittauslaitos.



Kuva 18. Joroisten tutkimusalueen tiheää aluskasvillisuutta. Kuva: Mikael Takala.



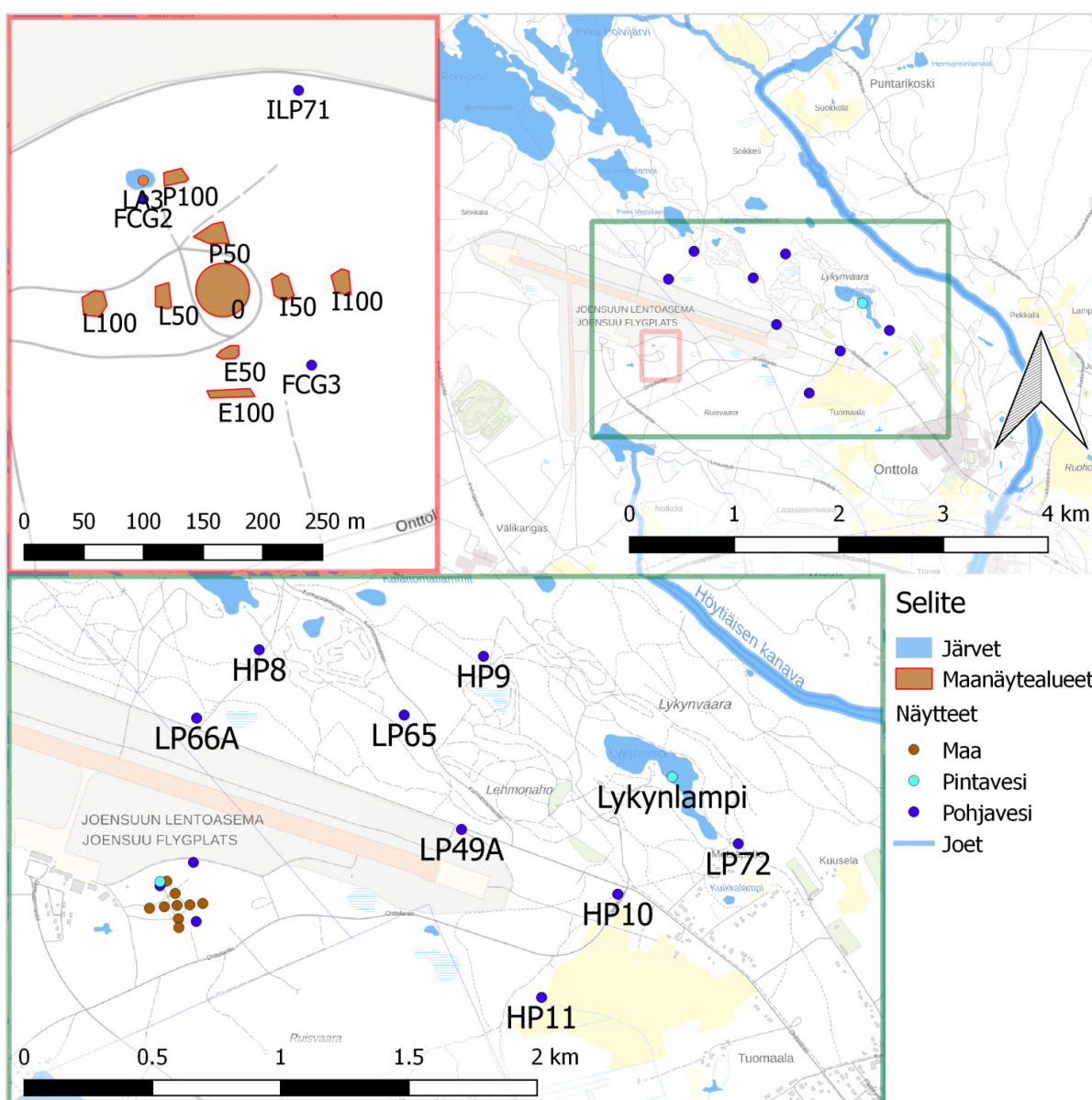
Kuva 19. Grass plot -näytteenotin ja kengänpohjan suojaaminen näytteenotossa. Kuva: Mikael Takala.

4.1.3 Joensuu

Joensuun kohteessa otettiin 9 maanäytettä kesällä 2016. Näytteet otettiin alueelta, jossa pääasiallinen paloharjoitustoiminta tapahtuu (harjoituskenttä), sekä säteittäin noin 50 ja 100 m päästä harjoituskentästä kaikista ilmansuunnista. Maanäytteet otettiin pintamaasta 0–5 cm syvyydeltä kokoomanäytteinä, jotka muodostettiin 50:stä noin 20 g osanäytteestä (kuva 20). Näytteenottoalueiden koko oli noin 200 m². Näytteenoton mittausepävarmuuden selvittämiseksi otettiin myös yhdeltä näytealueelta (P50) kolme rinnakkaisnäytettä. Näytteenotossa käytettiin ns. Grass plot -näytteenotinta (ks. luku 4.2.2).

Joensuun kohteessa otettiin pohjavesinäytteitä kolmeen otteeseen pääosin alueella olevista pohjavesiputkista. Uusia pohjaveden havaintoputkia tutkimuksen aikana ei asennettu.

Ensimmäisellä näytteenottokerralla (20.12.2016) selvitettiin PFAS-yhdisteiden esiintymistä pohjaveden eri syvyyskerroksissa paloharjoitusalueella. Näytteet otettiin havaintoputkista FCG2, FCG3 ja ILP71 kertakäyttöisellä kerrosvesinäytteenottomella (kuvat 21 ja 22). Näytteenotin koostui kahdesta



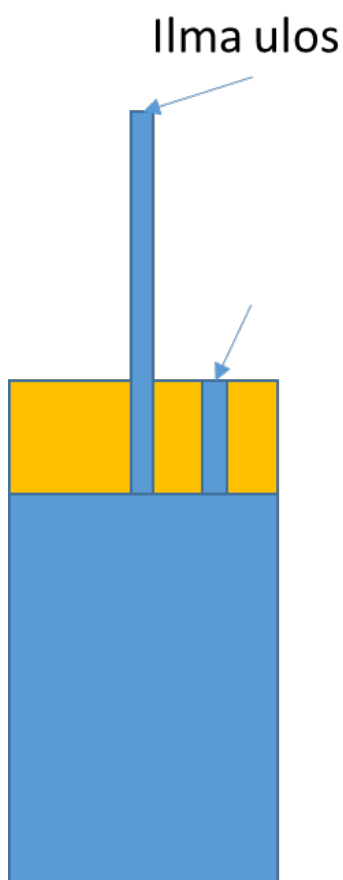
Kuva 20. Joensuun näytteenottopisteet. Maanäytteiden tunnuksissa kirjain kuvaa ilmasuuntaa ja luku etäisyyttä harjoituskentästä, esim. I50 = harjoituskentästä itään 50 m päässä. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

HDPE-pullosta sekä ilmaletkusta. Painona käytettiin sinkittyä ketjua. Näytteenottimen osat oli pesty ja lopuksi huuhdeltu laboratoriometanolilla.

Ennen näytteenottoa mitattiin havaintoputken vesipinta ja pohjan syvyys. Tämän jälkeen säädettiin kerrosnäytteenottimen ilmaletkujen pituudet halutulle tasolle (10 m ja 6 m putken päästä). Ennen kerrosvesinäytteenottimen laskemista havaintoputkeen otettiin kertakäyttönoutajalla näyte havaintoputken pintaosasta. Kerrosvesinäytteenotin ei mahtunut havaintoputkeen, jos siinä oli näytepullot kolmelle eri syvyydelle. Kun pintanäyte oli otettu, suljettiin ilmaletkujen venttiilit ja näytteenotin laskettiin tasaisesti määräsyyvyteen. Koska näytteenottimen laskeminen havaintoputkeen sekoittaa vettä, jätettiin näytteenotin veteen tasaantumaan 2–3 tunniksi. Kun itse näyte oli valmis otettavaksi, avattiin ilmaletku, jolloin vesi pääsi virtaamaan näytepulloon. Näytteenotin nostettiin ylös ja näytepullon suljettiin ilmatiiviillä korkilla.

Toisella näytteenottokerralla (4.7.2017) selvitettiin pohjaveden PFAS-pitoisuuksien levinneisyyttä ja esiintymän laajuutta (pluumi). Näytteet otettiin 10 havaintoputkesta sekä paloharjoitusalueella että pohjaveden oletetun päävirtaussuunnan alapuolella. Kauimmainen havaintoputki (LP72) sijaitsi yli kolmen kilometrin päässä paloharjoitusalueesta. Näytteitä otettiin myös paloharjoitusalueen vieressä olevasta suppalammesta (LA3), johon paloharjoituskentän suotovedet johdetaan, sekä veden ottamon vieressä olevasta Lykynlammesta. Kaikki näytteet otettiin kertakäyttöisillä noutimilla suoraan laboratorion toimittamiin näytepulloihin. Niistä havaintoputkista, joissa oli vettä yli kaksi metriä, otettiin näytteet sekä pinnasta että pohjasta. Muutoin näytteet otettiin vain yhdestä kerroksesta.

Kolmannella näytteenottokerralla (4.10.2017) otettiin kolmesta havaintoputkesta (LP65, LP66, HP8) ylimääräiset näytteet, joiden avulla pyrittiin tarkentamaan pluumin rajausta. Näytteet otettiin kertakäyttöisillä noutimilla suoraan laboratorion toimittamiin näytepulloihin.



Kuva 21. Kerrosnäytteenottimen rakenne. Näytesäiliö on laboratorion näytepullo.



Kuva 22. Valokuva kerrosnäytteenottimesta. Kuva: Mikael Takala.

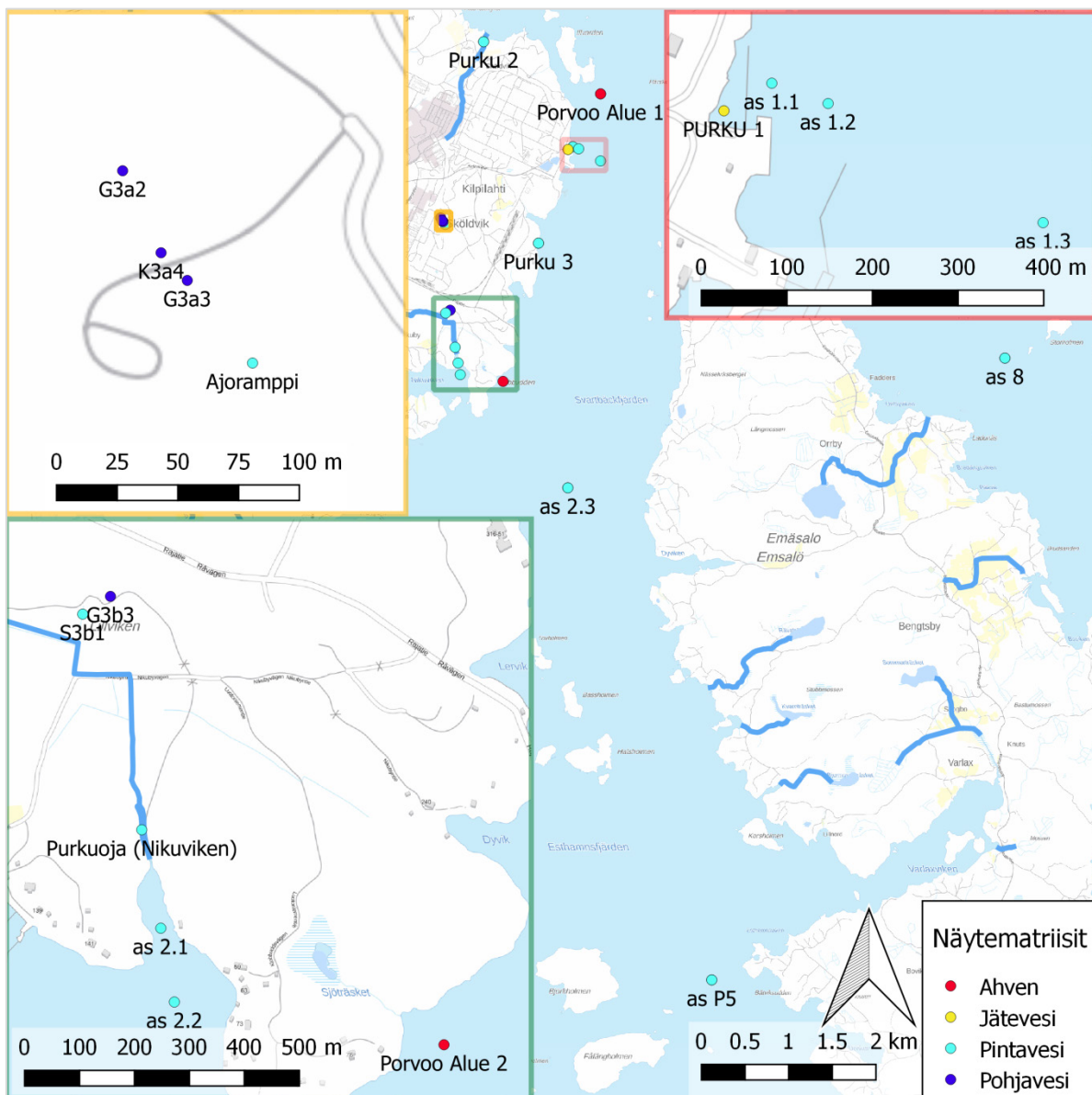
4.1.4 Porvoo

Porvoon tutkimuskohteessa ympäristönäytteitä on otettu Neste Oyj:n toteuttamana ja teettämänä lukuisista näytepisteistä osana tehdasalueen normaalia pintavesi-, pohjavesi- ja päästötarkkailua. Neste Oyj:n tekemiä ja teettämiä tutkimuksia on kohdennettu myös entiselle paloharjoitusalueelle ja sen valumavesiin, mukaan lukien alueelta maaperäkunnostuksen yhteydessä poistetut maa-ainekset. Käytössä ollut tarkkailutulosaineistoa muutaman viime vuoden ajalta hyödynnettiin rajatusti ja soveltuvin osin tutkimuskohteen arvioinnissa (ks. luvut 5.4 ja 6.4). Kuvassa 23 on esitetty näytepisteet, joista otettujen vesinäytteiden tuloksia raportissa on käsitelty.

Neste Oyj:n oman tarkkailuaineiston lisäksi hankkeen aikana asennettiin SorbiCell-passiivikeräimet kahteen entisen paloharjoitusalueen valuma-alueen näytepisteeseen (ajoramppi ja Nikuvikenin purkuoja). Molemmista näytepisteistä otettiin samalla myös tavanomaiset vesinäytteet.

Tämän lisäksi PFAS-yhdisteiden biokertyvyyden ja vesistövaikutusten arvioimiseksi Svartbäckin selän merialueelta pyydettiin verkolla kaloja (ahven ja vimpa) kahdesta näytepisteestä kesällä 2016 (kuva 23).

Kaikki Porvoon tutkimuskohteen vesinäytteet, yhtä Nikuvikenin pintavesinäytettä lukuun ottamatta, on analysoitu Ramboll Analyticsin / Eurofins Oy:n, ALS:n ja SGS:n toimesta. SorbiCell-keräimet on analysoitu Eurofinsilla Tanskassa.



Kuva 23. Porvoon näytteenottopisteet. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

4.2. Muut tutkimusmenetelmät

4.2.1 Lysimetrit

Lysimetritutkimuksen tarkoituksena oli selvittää PFAS-yhdisteiden kulkeutumisominaisuuksia tutkimuskohteiden maanäytteitä hyödyntäen. Koska sammutusvaahdoissa on käytetty lukuisia PFAS-yhdisteitä, joita ei tässä tutkimuksessa määritetty, lysimetrikokeilla pyrittiin myös selvittämään, tapahtuuko kohdemaissa mahdollisesti edelleen PFAA-yhdisteiden muodostumista ja antavatko kohdeyhdisteiden analyysit riittävän kuvan kokonaistilanteesta.

Lysimetritutkimuksessa käytettiin Joensuun, Joroisten ja Porvoon maa-aineksia. Joensuun ja Joroisten maanäytteet kerättiin paloharjoitusalueen keskeltä pintamaasta 40–50 osanäytteen kokoomanäytteinä. Porvoon maanäyte saatiin Fortum Waste Solutions Oy:ltä, jonne jalostamon entisen paloharjoitusalueen pilaantuneita maa-aineksia oli toimitettu käsiteltäväksi.

Lysimetreihin lisätyt maanäytteet koostettiin yli 40 osanäytteestä niiden tasalaatuisuuden ja tulosten vertailtavuuden varmistamiseksi. Samalla otettiin maanäytteet laboratorioanalyysiin 40–50 osanäytteen kokoomanäytteinä, joista määritettiin PFAS-yhdisteet 1.8.2016 sekä uudestaan 1.3.2018. Lisäksi kokeen lopussa (16.6.2017) otettiin lysimetreistä maanäytteet (5–10 osanäytteen kokooma), jotka analysoitiin 1.3.2018.

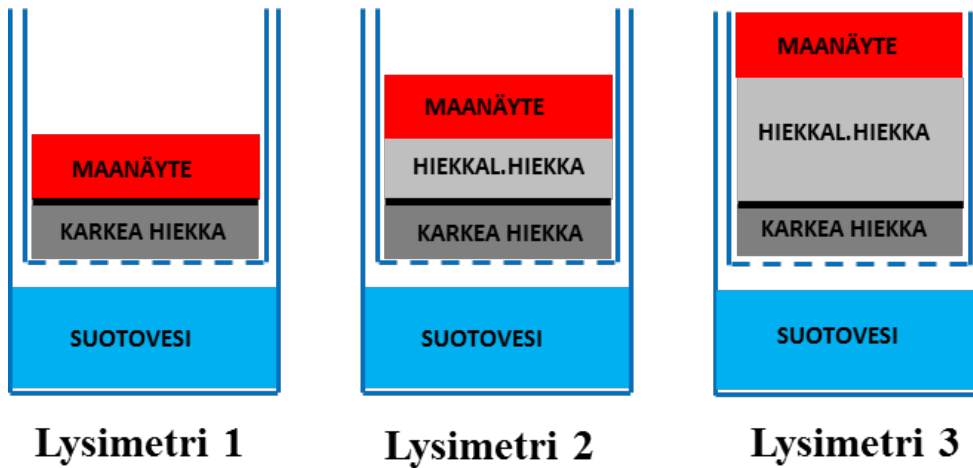
Tutkimuksessa käytettiin yksinkertaista lysimetriä, joka koostui tilavuudeltaan 10 litran maanäyteastiasta ja 20 litran vedenkeräysastiasta. Astioina käytettiin polypropeenista valmistettuja muoviampeareita, joiden halkaisija oli 26 cm (kuva 24). Lysimetrin sisemmän maanäyteastian pohja rei'itettiin ja pohjalle laitettiin karkeaa hiekkaa reikien tukkeutumisen estämiseksi. Karkean hiekan päälle asetettiin suodatinkangas. Valmiit lysimetrit sijoitettiin Helsingin Kuninkaantammessa SYKEN laboratoriorakennuksen katolle, missä sadevesi pääsi vapaasti imeytymään maanäyteastian läpi (kuva 24).

Jokaista tutkimuskohteen maanäytettä varten valmistettiin kolme erillistä lysimetriä (6.7.2016). Ensimmäisen lysimetrin (Lysimetri 1) maanäyteastiassa suodatinkankaan päälle punnittiin suoraan 3 kg paloharjoitusalueen seulottua maa-ainesta. Toisessa ja kolmannessa lysimetrissä suodatinkankaan päälle punnittiin ensin 3 kg (Lysimetri 2) tai 6 kg (Lysimetri 3) hiekkalaatikkohiekkaa (Weber, 0–2 mm) maanäytteestä liuenneiden PFAS-yhdisteiden pidättymisen arvioimiseksi. Hiekkalaatikkohiekan päälle punnittiin edelleen 3 kg paloharjoitusalueen seulottua maanäytettä (kuva 25).

Lysimetrien läpi suodautuneen sadeveden PFAS-pitoisuudet määritettiin vedenkeräysastiasta otetuista vesinäytteistä. Vesinäytteitä otettiin kokeen aikana neljä kertaa: 2.9.2016, 23.11.2016, 10.4.2017 ja 16.6.2017. Vesinäytteenoton yhteydessä mitattiin myös astian veden pinnan korkeus (cm), josta laskettiin astiaan kertyneen veden tilavuus (l) näytteenottohetkellä. Vedenkeräysastia tyhjennettiin vedestä jokaisen näytteenoton jälkeen.



Kuva 24. Lysimetrit Helsingin Kuninkaantammessa SYKEN laboratoriorakennuksen katolla. Kuva: Noora Perkola.



Kuva 25. Lysimetrien rakenne.

Lysimetreihin lisättyjen maanäytteiden mitatuista PFAS-pitoisuuksista ($c_{i, \text{maa, alku}}$; $\mu\text{g/kg k.p.}$) laskettiin yksittäisten PFAS-yhdisteiden massat ($m_{i, \text{maa, alku}}$) lysimetreissä kokeen alussa maanäytteen kuiva-ainepitoisuuden (ka ; %) ja lysimetriin lisätyn maanäytteen massan (m_{maa}) perusteella:

$$m_{i, \text{maa, alku}} = c_{i, \text{maa, alku}} * ka * m_{\text{maa}}$$

Koska maanäytteiden kuiva-ainepitoisuus oli kokeen lopussa 10–30 prosenttiyksikköä suurempi kuin kokeen alussa ja maa-ainesta oli kulkeutunut maanäyteastioissa hiekan sekaan sekä Porvoon maanäytteitä sisältävissä lysimetreissä rei'ityksen läpi vedenkeräysastiaan, maanäytteiden massat kokeen lopussa olivat lähtötilannetta pienempiä (tarkkaa massaa ei mitattu). Tästä syystä kokeen lopussa maanäytteissä jäljellä olevien PFAS-yhdisteiden massaosuudet ($m_{i, \text{maa, loppu}}$) arvioitiin kuiva-ainetta kohti laskettujen pitoisuuksien suhteen avulla seuraavasti:

$$m_{i, \text{maa, loppu}} = \frac{c_{i, \text{maa, loppu}}}{c_{i, \text{maa, alku}}} * m_{i, \text{maa, alku}}$$

Vesinäytteiden PFAS-pitoisuuksista ($c_{i, \text{vesi}}$; $\mu\text{g/l}$) laskettiin maanäytteistä veteen liuenneiden PFAS-yhdisteiden massaosuudet ($m_{i, \text{vesi}}$) vedenkeräysastiaan kertyneen veden tilavuuden avulla (V ; l):

$$m_{i, \text{vesi}} = c_{i, \text{vesi}} * V$$

Massataseiden määrittämiseksi veteen liuenneiden PFAS-yhdisteiden massaosuudet lisättiin kokeen lopussa maanäytteistä määritettyihin massaosuuksiin, ja näiden summa jaettiin lysimetriin alun perin lisätyn maanäytteen massaosuuksilla ($m_{i, \text{maa, alku}}$):

$$\text{massatase} = \frac{m_{i, \text{vesi}} + m_{i, \text{maa, loppu}}}{m_{i, \text{maa, alku}}} * 100\%$$

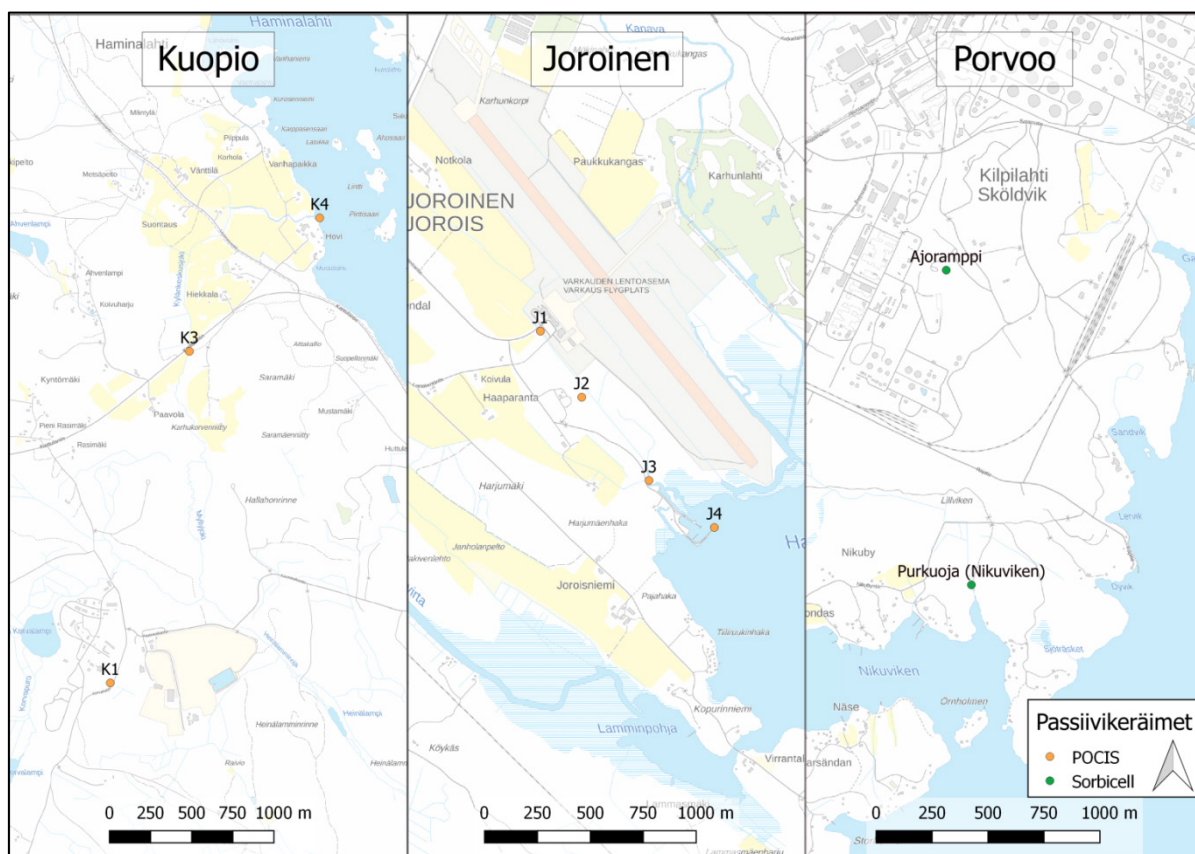
4.2.2 Passiivikeräimet

Hankkeessa testattiin perinteisen vesinäytteenoton rinnalla kahta kaupallista passiivikeräintä: POCIS ja SorbiCell. Passiivikeräimillä määritetään haitta-aineen keskimääräinen veteen liuenut pitoisuus pidemmän ajanjakson aikana. Myös tavanomaisessa vesinäytteessä alle määritysrajan jäävät haitta-ainepitoisuudet voidaan konsentroida mitattavalle tasolle. Passiivikeräimistä saatava tutkittavan aineen massa/keräin -yksikkö (ng/keräin) voidaan muuntaa pitoisuudeksi vedessä (ng/l), kun tunnetaan yhdisteen kerääntymisnopeus kyseiseen keräintyyppiin. Tällöin keräimien avulla laskettuja pitoisuuksia voidaan verrata vesinäytteistä määritettyihin pitoisuuksiin. POCIS-keräimiä altistettiin Kuopion ja Joroisten kohteessa, ja SorbiCell-keräimiä Porvoon kohteessa. Passiivikeräinten sijoituspaikat on esitetty kuvassa 26.

POCIS

POCIS Pharm -keräimiä altistettiin 14 päivän ajan (9.-23.9.2016) yhteensä seitsemällä näytepaikalla Kuopiossa (K1, K3 ja K4) ja Joroisissa (J1–J4). Kuopiossa altistettiin kaksi rinnakkaista keräintä kullakin näytepaikalla ja Joroisissa kolme rinnakkaista keräintä. Lisäksi yksi keräin analysoitiin laboratoriossa nollanäytteenä. Jokaiselta paikalta otettiin myös altistuksen alussa ja lopussa vesinäytteet, joista määritettiin PFAS-yhdisteiden pitoisuudet. Nämä näytteet otettiin suoraan laboratorion toimittamaan näytepulloon.

POCIS-keräimet hankittiin Exposmeter Ab:ltä (Tavelsjö, Sweden). Keräimissä oli 200 mg Oasis HLB sorbenttia kahden polyeetterisulfonimebraanin välissä. Membraanit oli kiinnitetty metallikehikon väliin (kuva 27). Membraanin vuoksi POCIS-keräimeen kertyvät vain veteen liuenneena olevat yhdisteet.



Kuva 26. Passiivikeräinten näytepisteet. Taustakartat: Maanmittauslaitos.



Kuva 27. POCIS-keräin. Kuva: Heidi Ahkola.

PFAS-yhdisteiden kerääntymisnopeus POCIS-passiivikeräimeen määritettiin laboratoriokokeessa. Kalibrointi toteutettiin Joroisista pisteestä J4 otetulla pintavedellä. Koe toteutettiin 18 °C lämpötilassa sekoitusnopeuden ollessa 18 cm/s. Nalgene-muovia oleva allas täytettiin 17 litralla suodattamatonta pintavettä (näytepiste J4). POCIS-keräimet oli pakattu yksittäin muovisiin pusseihin, jotka avattiin vasta juuri ennen koetta. Keräimet kiinnitettiin sekoittajan varteen nippusiteiden avulla niin, että ne jäivät veden pinnan alapuolelle. Kaksi rinnakkaista keräintä poistettiin altaasta 2, 8, 12, 16 ja 20 päivän altistuksen jälkeen. Jotta PFAS-pitoisuus ei kokeen aikana laskisi, altaan vesi korvattiin uudella päivinä 0, 2, 5, 8, 11, 14 ja 17. Altistuksen jälkeen keräimen metalliosat irrotettiin toisistaan ja membraanin välissä oleva sorbentti siirrettiin Kimax-putkeen. Näytteet säilytettiin kylmässä ja lähetettiin analysoitavaksi SYKEN Kuninkaantammen laboratorioon.

SorbiCell

SorbiCell-keräintä testattiin Porvoon tutkimuskohteen pintavesinäytteenotossa aiemmin kunnostetun paloharjoitusalueen laskuojissa. SorbiCell koostuu materiaalista, johon tutkittavat yhdisteet kiinnittyvät (sorbentti), sekä merkkiaineesta, joka liukenee näytteenottimen läpi virtaavaan veteen virtausnopeudesta riippuen (kuva 28). Merkkiaineen poistumisen perusteella voidaan laskea keräimen läpi altistusaikana virrannut vesimäärä.

Ensimmäiset SorbiCell-näytteenottimet asennettiin näytepisteisiin 7.6.2016. Ensimmäinen näytteenotto tehtiin 4.7.2016, jolloin näytteenottimet olivat olleet vedessä 21 päivää. Näytteenotto toistettiin samana syksynä 12.–28.9.2016. Näytepisteet, joihin SorbiCell-näytteenottimet asennettiin, on esitetty kuvassa 26. Samoista näytepisteistä (Ajoramppi ja Purkuoja, Nikuviken) otettiin 7.6.2016 sekä 5.9.2016 myös kertavesinäytteet, jotka lähetettiin analysoitavaksi Ramboll Analyticsin laboratorioon.



Kuva 28. SorbiCell-keräimen rakenne.

4.2.3 Virtausmääritykset

Kipsi

Virtausnopeuden määrittämisessä kokeiltiin kipsiä sisältäviä putkia, joiden käyttö perustuu kipsin häviöön virtaavassa vedessä. Mitä suurempi virtausnopeus on, sitä enemmän kipsiä liukenee veteen. Kipsi valettiin halkaisijaltaan 38 mm ja 47 mm putkiin. Valettujen putkien painot mitattiin heti valun jälkeen sekä uudelleen kahden ja 20 tunnin kuluttua, juuri ennen niiden asentamista mittauspisteisiin.

Kipsiputket asennettiin pystysuunnassa ojan/joen pohjalle (kuva 28). Kun putket otettiin pois, ne punnittiin kosteana sekä uudelleen neljän ja viiden päivän kuluttua kuivumisen jälkeen.



Kuva 29. Virtausnopeuden mittaus ojassa kipsipalikalla. Kuva: Tero Fingerroos.

Virtausnopeudet (v) laskettiin kipsin hävikistä kaavalla:

$$v \left[\frac{cm}{min} \right] = \frac{x}{A} * k_{i-pfm} - k_{0-pfm}$$

jossa

x = kerroin

A = kipsin efektiivinen pinta-ala

k_{i-pgm} = on kipsin hävikki

k_{0-pfm} = kipsin hävikki seisovassa vedessä (O'Brien ym. 2008).

Kolmiopato

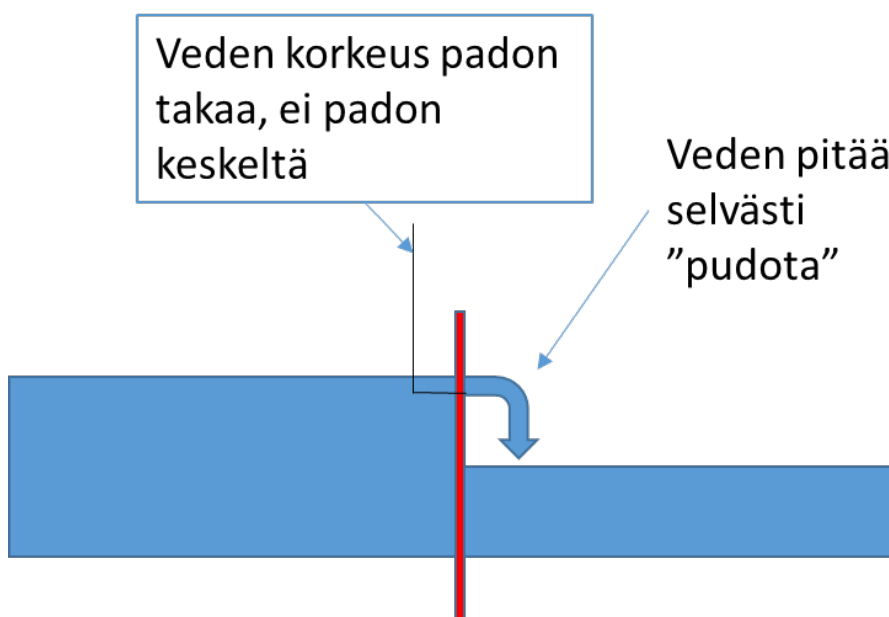
Kolmiopatonä käytettiin vanerilevyä, johon oli sahattu 90 asteen v-aukko. Padotuskorkeuden perusteella voidaan määrittää virtaama. Mittauksessa on huomiotava, että vesi putoaa 90 asteen v-aukosta vapaasti, jolloin padotuskorkeuden ja virtaaman suhde noudattaa kaavaa:

$$Q \left[\frac{l}{s} \right] = 13800 * H^{2,5}$$

jossa

H = padotuskorkeus metreinä

Veden korkeus mitataan v-aukon pohjasta veden pintaan. Veden pinnan korkeus tulee mitata padon takaa, kuten kuvissa 30 ja 31 on esitetty.



Kuva 30. Veden pinnan korkeuden mittaaminen kolmiopadosta.



Kuva 31. Vesinäytteen ottaminen ja kolmiomittapato ojarummun kohdalla. Kuvat: Tero Fingerroos.

4.3. Laboratoriotutkimukset

4.3.1 Näytteiden uutto

Maanäytteet kylmäkuivattiin, seulottiin (4 mm) ja homogenoitiin kuulamylyssä. PFAS-yhdisteet uutettiin näytteistä metanolilla ravistelijassa ja uute puhdistettiin aktiivihieillä. Menetelmä perustuu uutto-menetelmään, jolla saadaan poistettua matriisista aiheutuvaa häiriötä (Powley ym. 2005).

Vesinäytteistä PFAS-yhdisteet uutettiin kiinteäfaasiuutolla. Menetelmä perustuu standardiin ISO 25101. Päästölähteiden välittömästä läheisyydestä kerätyt vesinäytteet sekä lysimetrien läpi suotautuneet vedet, jotka sisälsivät erittäin suuria määriä PFAS-yhdisteitä, laimennettiin metanolilla suoraan ilman uuttoä näytevialeihin.

Liero- ja kalanäytteet preparoitiin ennen uuttoä. Lierojen annettiin tyhjentyä vuorokauden ajan, minkä jälkeen ne huuhdottiin ionivaihdetulla vedellä, kuivattiin ja punnittiin folion sisään. Lierot pakastettiin ja hienonnettiin jäisinä uuttoä varten. Kalat suomustettiin ja niistä otettiin nahalliset fileet, jotka homogenoitiin. Porvoon kohteen kaloista (ahven ja vimpa) tehtiin kolmen kalan pooleja. Joroisista saatiin vain yksi ahven näytenäytteeksi, lukuun ottamatta pistettä Joroisselkä 183 (KV3), josta saatiin kaksi ahventa (nämä yhdistettiin). Liero- ja kalanäytteet uutettiin asetonitriilillä ravistelemalla, uute kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja puhdistettiin C18 materiaalilla.

POCIS-passiivikeräimistä huuhdottiin suurimmat liat ionivaihdetulla vedellä ennen keräimen avaamista. Keräinten sorbentti uutettiin metanolilla ravistelijassa.

Kaikki uutteen haihdutettiin kuiviin sentrifugaalihaihduttimella (EZ-Envi, Genevac) ja liuotettiin uudelleen 0,5–1,0 ml:aan metanoli-vesiseosta.

Porvoon kohteen näytteitä analysoitiin SYKE:n lisäksi myös Ramboll Analyticsin, Eurofinsin, ALS:n ja SGS:n laboratorioissa. Ramboll Analyticsissä vesinäytteet uutettiin kiinteäfaasiutolla. Menetelmä perustuu standardiin ISO 25101. Eurofinsissa (Tanska) SorbiCell-keräimet uutettiin ja keräintuloksista laskettiin ng/l pitoisuudet laboratorion sisäisellä menetelmällä. ALS:n ja SGS:n raportointien vesinäytteiden uuttomenetelmistä ei ollut tietoa.

4.3.2 Näytteiden analysointi ja laadunvarmistus

SYKEssä näytteet analysoitiin nestekromatografi-massaspektrometrilla (Acquity UPLC ja Xevo TQ MS, Waters). Ennen uuttoa kaikkiin näytteisiin lisättiin massaleimattuja sisäisiä standardeja (PFCA $^{13}\text{C}_4$, $^{13}\text{C}_6$, $^{13}\text{C}_8$ - $^{13}\text{C}_{12}$, $^{13}\text{C}_{14}$ ja $^{13}\text{C}_{16}$, PFSA ^{18}O -C₆ ja $^{13}\text{C}_8$, $^{13}\text{C}_8$ -FOSA, d₅-N-EtFOSA, $^{13}\text{C}_2$ -4:2FTS, $^{13}\text{C}_2$ -6:2FTS ja $^{13}\text{C}_2$ -8:2FTS, valmistaja Wellington Laboratories, Kanada). Tulokset ovat saantokorjattuja. SYKEN analyysimenetelmät vesi- ja kalanäytteistä on akkreditoitu perfluorikarboksyyli- ja perfluorisulfonihapoille (PFCA ja PFSA). Menetelmän määrittämisrajat taustapisteissä olivat vesinäytteille 0,1–0,5 ng/l, maanäytteille 0,01–0,1 µg/kg, kaloille ja lieroille 0,01–0,15 µg/kg t.p. ja POCIS-passiivikeräimille 0,03–0,1 ng/keräin. Menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet ovat yhdisteestä, matriisista ja pitoisuudesta riippuen 22–44 %.

Jokaisessa näytesarjassa analysoitiin ainakin yksi nollanäyte sekä kontrollinäyte. Maanäytteiden homogeenisuutta ja näytteenoton edustavuutta arvioitiin Joensuun pisteestä P50 otetuilla näytteillä. Pisteestä kerättiin kolme kokoomanäytettä (A, B ja C), jotka analysoitiin erikseen. A-näytteestä tehtiin lisäksi kolme rinnakkaismäärittystä laboratoriossa.

Porvoon kohteen näytteitä analysoitiin SYKE:n lisäksi myös Ramboll Analyticsin, Eurofinsin, ALS:n ja SGS:n laboratorioissa.

Ramboll Analytics määrittä PFAS-yhdisteet nestekromatografi-massaspektrometrilla. Menetelmä on akkreditoitu. Menetelmän määrittämisrajat olivat vesinäytteille 0,1–5 ng/l ja mittausepävarmuus oli 20–39 %.

Eurofinsin (Tanska) akkreditoidusta menetelmästä, jolla he määrittivät PFAS-yhdisteet SorbiCell-keräimistä, ei ole tarkempia tietoja testausselesteissa. PFAS-yhdisteiden määrittämisrajat olivat 0,25–0,7 ng/keräin. Menetelmän mittausepävarmuuksia ei ole ilmoitettu.

ALS:n PFAS-määrittäykset tehtiin LC-MS/MS -tekniikalla menetelmien US EPA 537 ja CSN P CEN/TS 15968 mukaan. Analysoinnista vastasi ALS Czech Republic. 4 yhdisteen (PFOS, PFOA, 6:2 FTS ja FOSA) määrittämisrajat olivat 1–2,5 ng/l. Näytteistä todettiin vain PFOS:a, jolle ilmoitettiin laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 39–41 %.

SGS Inspection Services Oy:n toimittamat tulokset on analysoitu LC-MS/MS -menetelmällä (Cf WAC/IV/025). Tulokset on raportoitu 16 yhdisteelle, joiden määrittämisrajat olivat 0,5–2,0 ng/l. Menetelmän mittausepävarmuuksia ei ole ilmoitettu.

5 Tulokset ja riskinarviointi

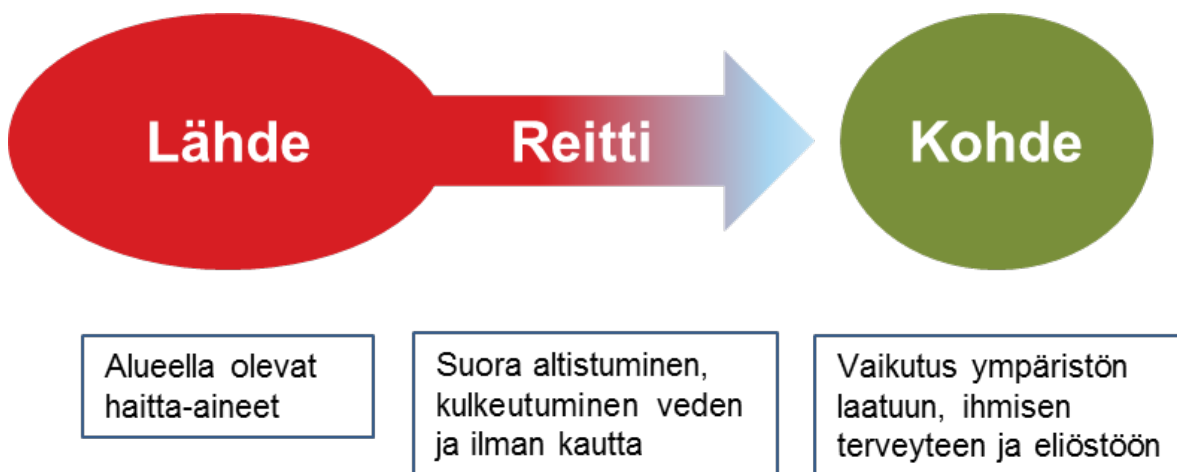
5.1 Riskinarvioinnin yleiset periaatteet

Riskinarvioinnin sisältövaatimukset määräytyvät tapauskohtaisesti arvioinnin tarkoituksen ja tavoitteiden mukaan. Lähtökohdistaan riippumatta ympäristössä esiintyviä haitallisia aineita koskevaan arviointiin tulisi sisältyä haitta-aineiden lähteiden, haitallisten vaikutusten kohteiden sekä näiden välisen yhteyden ja merkityksen osoittaminen (kuva 32).

Riskinarviointi aloitetaan mahdollisten haittojen ja riskien tunnistamisella. Tämä perustuu käytössä olevaan tietoon arvioitavan alueen toimintahistoriasta, maankäytöstä ja ympäristöolosuhteista sekä alueella olevien haitta-aineiden pitoisuuksista, esiintymisestä ja ominaisuuksista. Näiden tietojen pohjalta muodostetaan alustava käsitteellinen malli, joka kuvaa alueen haitta-aineet ja niiden lähteet, mahdolliset altistujat ja muut vaikutuskohteet sekä niitä mahdollisesti koskevat kulkeutumisreitit ja altistumistilanteet. Alustavan käsitteellisen mallin perusteella riskinarviointi voidaan rajata tarkemmin niihin kohteiden haitta-aineisiin, ympäristönsiin ja altistujiin, joita merkittävimmät haitat ja riskit oletettavasti koskevat.

Kun haitta-aineiden olennaiset lähteet, kulkeutumisreitit sekä niille altistuvat kohteet on tunnistettu, määritetään niitä koskevien haittojen ja riskien suuruus. Tämä tarkoittaa kvantitatiivista arviota kulkeutumisen ja altistumisen tasosta sekä näiden seurauksena aiheutuvista vaikutuksista ympäristölle ja terveydelle. Käytännössä arvion perustana ovat pitoisuusmittauksista ja muista kohdetutkimuksista sekä näiden pohjalta tehdyistä laskelmista saatujen tulosten vertaaminen erilaisiin vertailuarvoihin. Vertailuarvot ilmentävät haitalliseksi tai haitattomaksi arvioitua pitoisuutta, altistumistasoa tai vaikutusta tietyssä ympäristönosassa tai altistujassa. Riskinarvioinnin ensisijaisina vertailuarvoina tulee käyttää mahdollisia lainsäädännön kautta päätöksentekoa sitovia arvoja.

Vertailuarvojen tarkoituksenmukainen soveltaminen edellyttää, että haittojen ja riskien kohde on perustellusti määritelty ja rajattu (arviointialue). Kulkeutumisriskien osalta tämä tarkoittaa tarkasteltavan ympäristönosan alueellista rajausta ja sellaisen tarkastelupisteen tai -pisteiden määrittelyä, joiden suhteen arvio tehdään (esim. tietty vesistön osa tai pohjaveden havaintopiste). Terveysriskien ja ekologisten riskien kohteen tarkempi määrittely koskee paitsi alueellista rajausta myös altistujaa (esim. alueella asuva lapsi, aikuinen työntekijä, tietty maaperän eliölaji tai vesieliöstö) ja vaikutustyyppiä (esim. syöpäriski, lisääntyminen tai lajitiheys), johon vaikuttavat myös haitta-aineiden ominaisuudet. Riskinarvioinnin kohde ja haitallisten aineiden ominaisuudet vaikuttavat myös arvion ajalliseen rajaukseen.



Kuva 32. Riskinarvioinnin tarkasteluketju.

Kun riskinarvioinnin kohteet on rajattu ja niitä koskevat vertailuarvot valittu, vertailuarvojen ylityminen mitataan tai arvioidaan. Mitä enemmän vertailuarvo ylittyy tai voi ylittyä, sitä suuremmaksi kasvaa myös haitan tai riskin suuruus (Ympäristöministeriö 2014).

5.2 Riskinarvioinnin tavoitteet ja rajaukset

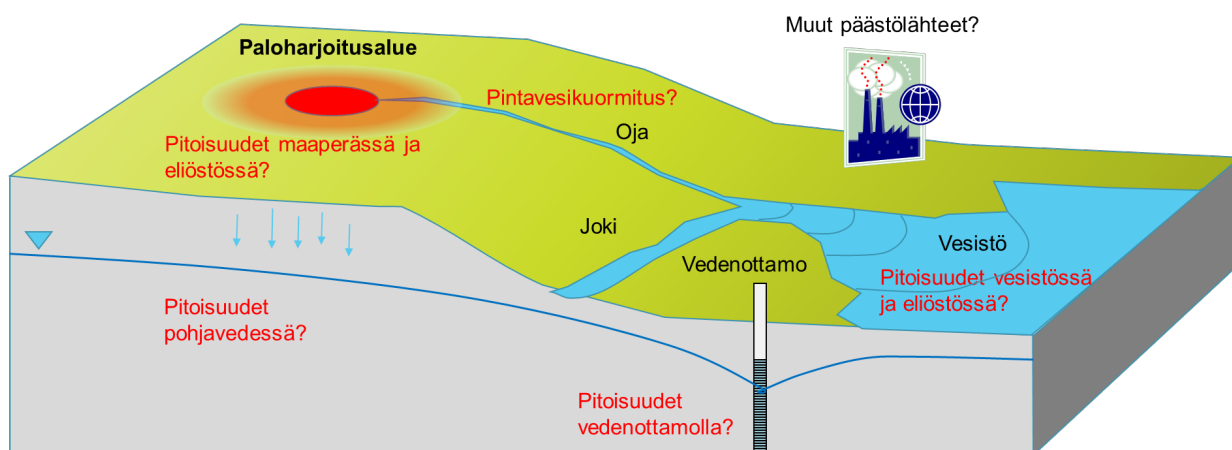
Tässä hankkeessa riskinarviointi ja siinä tarvittavat lisätutkimukset rajattiin tutkimuskohteiden ympäristöolosuhteiden (ks. luku 3) ja alueilla aiemmin tehtyjen selvitysten perusteella pääosin suoraan PFAS-yhdisteiden merkittävimiksi tunnistettuihin kulkeutumisreitteihin ja vaikutuskohteisiin. Kuopion, Joen ja Porvoon tutkimuskohteissa arviointi keskittyi siten erityisesti PFAS-yhdisteiden vesistövaikutuksiin ja Joensuussa pohjavesivaikutuksiin.

Hankkeen lähtökohdista johtuen kohdearviointien tavoitteena ei ollut tuottaa lainsäädäntöön perustuvaa arviota tutkimuskohteiden pilaantuneisuudesta ja puhdistustarpeesta. Tästä syystä kohdearviointeissa ei esimerkiksi tarkasteltu kaikkia PFAS-yhdisteiden mahdollisia riskitekijöitä tai muita tutkimuskohteissa mahdollisesti esiintyviä haitta-aineita. Kohdearviointien tuloksia voi kuitenkin soveltaa päätöksenteossa ja mahdollisten jatkotoimien suunnittelussa tutkimuskohteittain.

Kohdekohtaisen arviointitiedon lisäksi tavoitteena oli tuottaa valtakunnallisesti sovellettavaa tietoa PFAS-yhdisteiden ympäristökäyttäytymisestä ja tutkimisesta paloharjoitusalueilla sekä muissa vastaavissa kohteissa. Tästä syystä kohdearviointeissa tarkasteltiin erityisesti yksittäisten PFAS-yhdisteiden ja -yhdisteryhmien kulkeutumisominaisuuksia. Kohdekohtaista tarkastelua täydennettiin erillisellä lysimetritutkimuksella. Lisäksi kohdetutkimuksissa testattiin perinteisen vesinäytteenoton rinnalla kahta erilaista passiivikeräintä.

Koska PFAS-yhdisteitä esiintyy ympäristössä lähes kaikkialla ja niitä päätyy tai on päätynyt ympäristöön lukuisista eri päästölähteistä, kohdearviointeissa pyrittiin lisäksi tunnistamaan ja määrittämään paloharjoitustoiminnasta aiheutuvat päästöt ja niiden merkitys tutkimuskohteissa todettuihin PFAS-pitoisuuksiin.

Kuvassa 33 on esitetty yleinen havainnepiirustus tutkimuskohteiden riskinarviointia koskevasta käsitteellisestä mallista, jota sovellettiin hankkeessa kohdekohtaisesti.



Kuva 33. Tutkimuskohteiden riskinarviointia kuvaava yleinen käsitteellinen malli.

5.3 Vertailuarvot

Tässä hankkeessa, kuten myös useimmissa kansainvälisissä riskinarvioinneissa, PFAS-yhdisteistä aiheutuvien haittojen ja riskien merkittävyyttä arvioitiin ensisijaisesti PFOS:n ympäristöpitoisuuksien ja sille määritettyjen vertailuarvojen kautta. Tähän päädyttiin siksi, että PFOS oli jokaisessa tutkimuskohteessa yleensä selvästi suurimpana pitoisuutena esiintyvä yhdiste kaikissa ympäristönosissa ja pääosa kirjallisuudessa esitetystä toksisuusaineistosta koskee PFOS:a. Lisäksi PFOS:a pidetään esimerkiksi lyhytkeittajaisia PFAS-yhdisteitä haitallisempaan ja se on ainoa PFAS-yhdiste, jonka käyttöä ja ympäristöpäästöjä on toistaiseksi säädelty kansallisessa lainsäädännössä.

Riskinarvioinnin ensisijaisina vertailuarvoina pintavesille käytettiin vesipolitiikan alan prioriteettiaineita koskevassa direktiivissä (2013/39/EU) PFOS:lle ja sen johdannaisille annettuja ympäristölaatu- ja tunormeja, joista kansalliseen, vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettuun valtioneuvoston asetukseen 1022/2006 on sisällytetty sallitun enimmäispitoisuuden ympäristölaatu- ja tunormi (MAC-EQS) sekä eliöstöä koskeva ympäristölaatu- ja tunormi (EQS-eliöstö). Suomessa vertailueliöksi on valittu ahven. Direktiivi 2013/39/EU sisältää lisäksi vuosikeskiarvoa koskevan ympäristölaatu- ja tunormin (AA-EQS), jota verrataan samalta näytteenotto paikalta vähintään 12 kertaa vuodessa määritettyjen pitoisuuksien aritmeettiseen keskiarvoon.

Ympäristölaatu- ja tunormi on määritelty säädöksissä sellaiseksi vesiympäristölle vaarallisen ja haitallisen aineen pitoisuudeksi pintavedessä, sedimentissä tai eliöissä, jota ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi ylittää. Pintavesillä tarkoitetaan sisämaan vesistöjä sekä rannikko-, alue- ja talousalueen vesiä. Vesistöt ovat puolestaan vesilain määritelmän mukaan järviä, lampia, jokia, puroja ja muita luonnollisia vesialueita sekä tekojärviä, kanavia ja muita vastaavia keinotekoisia vesialueita. Vesistönä ei pidetä noroa, ojaa eikä lähdetä.

Pintaveden PFOS-pitoisuuden vuosikeskiarvoa ja eliöstöä koskevien ympäristölaatu- ja tunormien määrittämisperusteena on sama PFOS:a sisältävän kalan syönnistä aiheutuva laskennallinen altistus (BCF 2 800 l/kg, BMF 5 kg/kg, syödyn kalan määrä 115 g/vrk, altistujan paino 70 kg), joka vastaa 10 %:a Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen (EFSA) vuonna 2008 esittämästä turvallisen enimmäisaannin viitearvosta (TDI = 150 ng/kg/d). Samaa enimmäisaantiarvoa on käytetty myös juomaveden laatuvaatimusten perusteena monissa EU-maissa sekä yleisesti muissa PFAS-yhdisteitä koskevissa terveysriskinarvioinneissa. Ympäristölaatu- ja tunormit olisivat lähes 100 kertaa pienempiä, jos laskennan lähtötietona käytettäisiin EFSA:n uudempaa, vuonna 2018 esittämää TDI-arvoa (1,8 ng/kg/d).

MAC-EQS (MAC = Maximum Allowable Concentration) perustuu vesieliöillä tehtyjen toksisuustestien tuloksiin. Määräävänä tuloksena on ollut äyriäiselle (*Americamysis bahia*) määritetty LC50-arvo (3,6 mg/l), jota on jaettu arviointikertoimilla 100 (makea vesi) ja 500 (merivesi). Koska PFOS:n toksisuusvaikutukset ilmenevät pääosin pitkäaikaisessa altistuksessa ja mahdollinen suuri lyhytaikainen vesistökuormitus ylläpitää pitoisuuksia vedessä koholla automaattisesti myös pitkäkestoisesti, MAC-EQS:a ja muuta akuuttitesteihin perustuvaa toksisuusaineistoa ei tulisi soveltaa ensisijaisina vertailuarvoina PFOS:n tai muiden pysyvien PFAS-yhdisteiden riskinarvioinnissa (RIVM, 2010).

PFOS:n toksisuustietoa vesieliöstölle pitkäaikaisista ekotoksisuustesteistä on saatavilla monista kirjallisuuslähteistä. Tässä riskinarvioinnissa PFOS:n vertailuarvoksi määritettiin ympäristölaatu- ja tunormien määrittämisen yhteydessä kerätystä toksisuusaineistosta (PFOS EQS Dossier, 2011) ns. HC5- ja HC1-arvot. HC5/1-arvo vastaa eliölajien herkkyysjakaumalle (SSD, Species Sensitivity Distribution) sovitetun tulosaineiston (NOEC tai EC10) 5 % tai 1 % fraktiilia eli pitoisuutta, jossa 5 % tai 1 % NOEC-arvoista (tai EC10-arvoista) on tätä pienempiä ja vastaavasti 95 % tai 99 % suurempia. Toisin sanoen HC5 ja HC1 vastaavat pitoisuustasoja, joiden oletetaan olevan turvallisia 95 %:lle tai 99 %:lle eliölajeista. Kun PFOS EQS Dossier -aineistossa poistettiin lyhytkestoisten (96 h) levätestien tulokset, testitulosten (n=18) vaihteluväli oli 2–15 000 µg/l. Näistä HC5- ja HC1-arvot ja niiden 90 % luottamusvälit määritettiin kaavalla (Aldenberg ja Jaworska, 2000):

$$\log(HC_x) = \bar{x} - k_s * s$$

jossa

x = logaritmeiksi muunnetun NOEC-aineiston keskiarvo

k = ekstrapolointivakio, joka valitaan lähtötietojen määrän ja HC_x:n (tässä HC5) perusteella (ks. Aldenberg ja Jaworska 2000)

s = log-NOEC-aineiston keskihajonta.

PFOS:n HC5-arvot määritettiin vastaavalla tavalla myös maaperäeliöstölle (sisältäen kasvit) sekä HC5- ja HC1-arvot nisäkkäiden ja lintujen ravinnolle (tarkasteltuna ravintoketjussa: maaperä → liero → lieroja syövä lintu/nisäkäs). Käytetyissä kirjallisuustiedoissa testitulosten (NOEC, n = 10) vaihteluväli maaperäeliöstölle oli 1–500 mg/kg (CRC CARE, 2017) ja nisäkkäiden/lintujen ravinnolle (NOEL, n = 26) 2–124,5 mg/kg_{diet} (RIVM, 2010). Jälkimmäisessä aineistossa eläimen painokiloa kohti ilmoitetut toksisuustestien tulokset oli muutettu vastaaviksi pitoisuuksiksi ruokakilossa (mg/kg_{diet}) lajikohtaisilla muuntokertoimilla. Vastaavaa laskentatapaa on käytetty ekologisten viitearvojen määrittämiseen mm. maaperän kynnys- ja ohjearvojen asettamisen yhteydessä (Reinikainen 2007).

Suomessa pohja- tai juomaveden PFAS-pitoisuuksille ei ole esitetty toistaiseksi virallisia vertailuarvoja. Valmisteilla olevassa asetuksessa vesienhoidon järjestämisestä annetun valtioneuvoston asetuksen (1040/2006) liitteen 7 muuttamisesta, pohjaveden ympäristölaatuunormiksi yksittäiselle PFAS-yhdisteelle on ehdotettu pitoisuutta 0,1 µg/l ja PFAS-yhdisteiden summapitoisuudelle pitoisuutta 0,5 µg/l. Koska nämä vastaavat myös tarkistettavana olevan EU:n juomavesidirektiivin luonnosversiossa esitettyjä pitoisuuksia juomaveden laatuvaatimuksiksi, samoja arvoja käytettiin vertailuarvoina myös tässä riskinarvioinnissa (taulukko 6).

Taulukko 6. Riskinarvioinnissa käytetyt vertailuarvot.

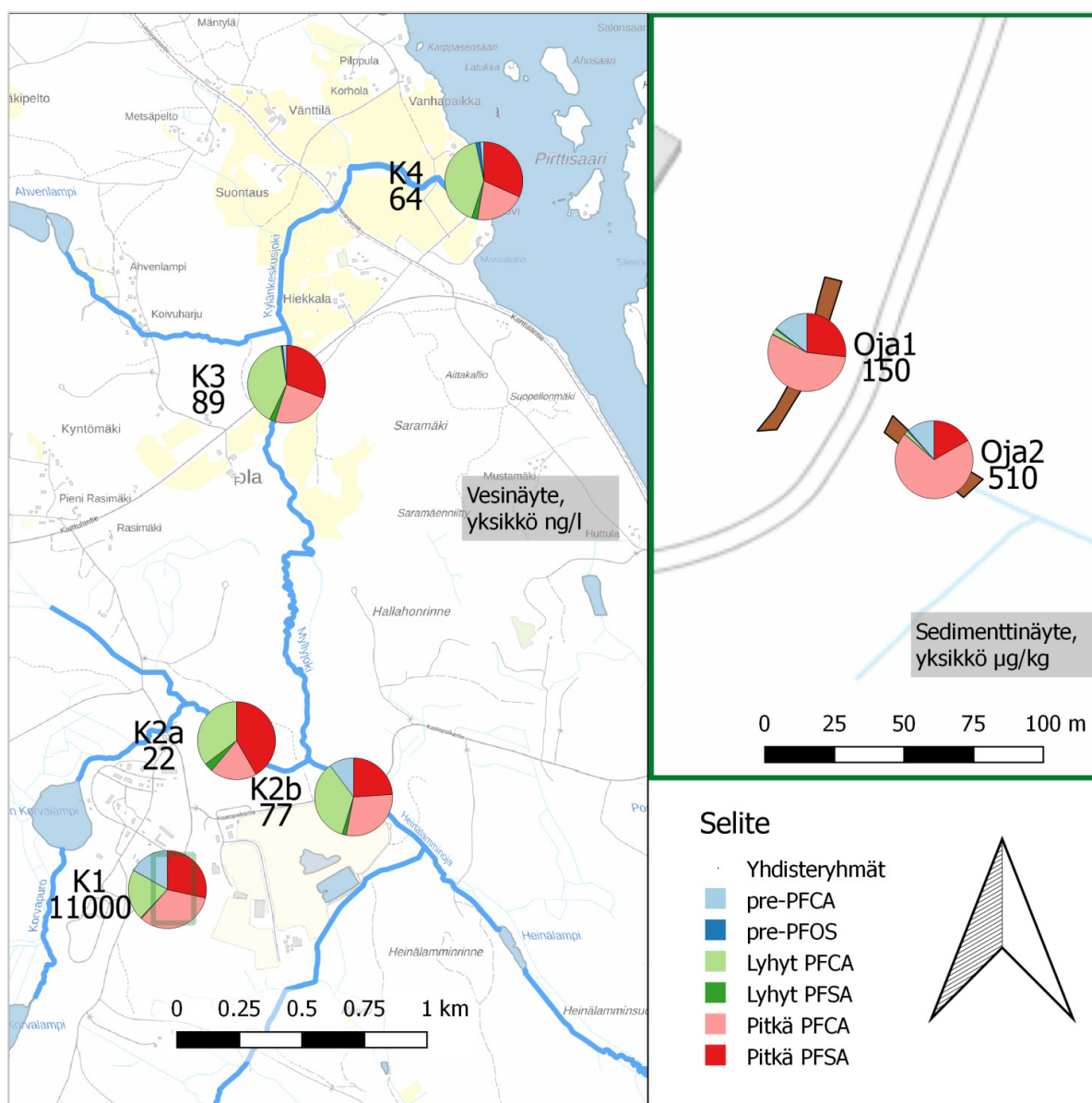
Vertailuarvo, PFOS	Kuvaus	
AA-EQS, sisämaan pintavedet	0,65 ng/l	Ympäristölaatuunormi, pintaveden vuosikeskiarvo
AA-EQS, muut pintavedet	0,13 ng/l	
MAC-EQS, sisämaan pintavedet	36 µg/l	Ympäristölaatuunormi, pintaveden lyhytaikainen enimmäispitoisuus
MAC-EQS, muut pintavedet	7,2 µg/l	
EQS-eliöstö, pintavedet	9,1 µg/kg tp.	Ympäristölaatuunormi, ahven (sisämaan pintavedet) ja silakka (rannikkovedet)
HC5, vesieliöt	3 300 (90 % lv. 420–13 000) ng/l	Toksisuustestien tuloksista määritetty pitoisuus, joka on turvallinen 95/99 %-lle vesieliöstöstä. NOEC/EC10-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 2–15 000 µg/l (n=18).
HC1, vesieliöt	460 (90 lv. 32–2 600) ng/l	
HC5, maaperäeliöt	3,2 (90 % lv. 0,44–9,8) mg/kg	Toksisuustestien tuloksista määritetty pitoisuus, joka on turvallinen 95 %-lle maaperäeliöstöstä. NOEC/EC10-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 1–500 mg/kg (n=10).
HC5, nisäkkäiden ja lintujen ravinto	2,6 (90 % lv. 1,2–4,5) mg/kg _{diet}	Toksisuustestien tuloksista määritetty ravinnon pitoisuus, joka on turvallinen 95/99 %-lle nisäkkäistä ja linnuista. NOEL-arvojen vaihteluväli käytetyssä toksisuusaineistossa 2–124,5 mg/kg (n=26).
HC1, nisäkkäiden ja lintujen ravinto	1,2 (90 % lv. 0,43–2,4) mg/kg _{diet}	
Pohja- ja juomavesi	100 ng/l, PFOS (ja muut yksittäiset PFAS-yhdisteet) 500 ng/l, PFAS-summapitoisuus	Tämänhetkiset ehdotukset pohjaveden ympäristölaatuunormiksi (Vna 1040/2006) ja juomaveden laatuvaatimuksiksi (98/83/EC)
TDI	150 ng/kg-vrk (EFSA 2008) 1,8 ng/kg-vrk (EFSA 2018)	Turvallinen enimmäisaanti jatkuvassa, elinikäisessä altistumisessa

5.4 Kuopio

Yhteenveto Kuopion tuloksista on esitetty kuvassa 34.

5.4.1 Pintavesi

Pelastusopiston harjoitusalueen pintavesinäytteissä PFAS-pitoisuudet olivat oletetusti suurimmat harjoituskenttää reunustavassa ojassa (näytepiste K1), jossa kolmen näytekerroksen keskimääräinen PFAS-summapitoisuus oli 11 000 ng/l. Tästä pitkäketjuisten perfluorikarboksylihappojen (PFCA) osuus oli 34 %, pitkäketjuisten perfluorisulfonihappojen (PFSA) osuus 29 %, lyhytketjuisten PFCA-yhdisteiden osuus 22 % ja PFCA-johdannaisten osuus 17 %. Yksittäisistä yhdisteistä suurimpina keskimääräisinä pitoisuuksina todettiin PFNA:a (2 700 ng/l), PFOS:a (2 500 ng/l) ja 6:2 FTS:a (1 700 ng/l).



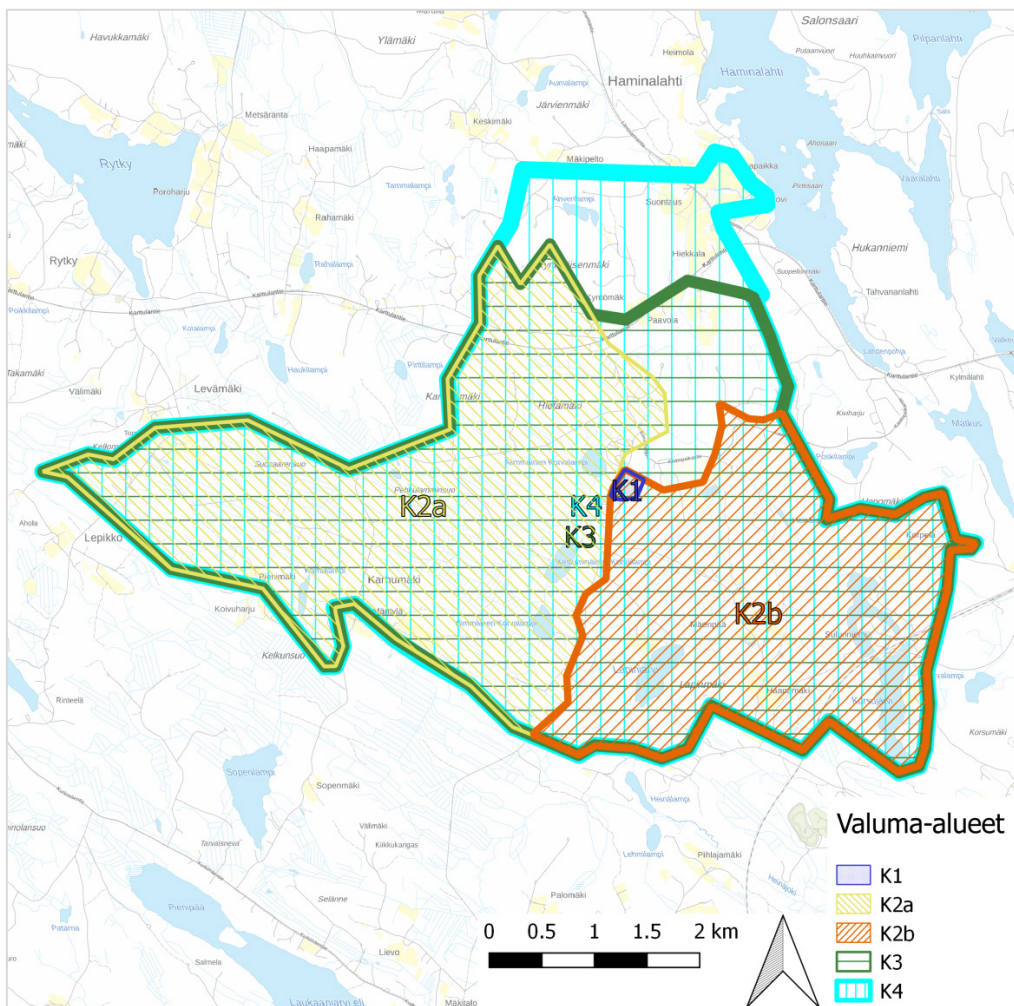
Kuva 34. Kuopion tutkimuskohteessa todettujen PFAS-yhdisteiden keskimääräinen summapitoisuudet sekä yhdisteryhmien jakauma. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

Keskimääräinen PFAS-summapitoisuus Kylänkeskusjoen näytepisteessä K3, lähes kaksi kilometriä paloharjoitusalueesta virtaussuunnassa pohjoiseen, oli 89 ng/l ja edelleen Haapalahdessa joen purukohdalla 64 ng/l (näytepiste K4). Näissä vesinäytteissä keskimääräiset PFOS-pitoisuudet (12–16 ng/l) ylittivät vesipuitteidirektiivissä sisävesille annetun ympäristölaatunormin (AA-EQS 0,65 ng/l). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus Kylänkeskusjokeen laskevassa Heinälammin ojan yksittäisessä vesinäytteessä (K2b) oli 77 ng/l (PFOS 13 ng/l) ja Alimmaisen Korvalammen laskuojan vesinäytteessä (K2a) 22 ng/l (PFOS 5,2 ng/l).

Myös harjoitusalueella muodostuvat pohjavedet purkautunevat Kylänkeskusjokeen (tai sitä edeltävään Myllyjokeen), mistä syystä pohjaveden kautta aiheutuva PFAS-yhdisteiden kuormitus näkyy Kylänkeskusjoen vesinäytteissä. Paloharjoitusalueen pohjavesissä on todettu aiemmissa tutkimuksissa korkeita PFAS-pitoisuuksia (ks. liite 2).

Heinälamminojan virtaamaksi mitattiin (14.6.2017) 26 l/s ja Alimmaisen Korvalammen laskuojan virtaamaksi 160 l/s. Paloharjoitusalueen laskuojan vesi mittauspäivänä oli seisovaa. Kylänkeskusjoesta tai sitä edeltävästä Myllyjoesta virtaamia ei voitu luotettavasti mitata, sillä jokiuoma oli yli 2 m leveä.

Näytepisteiden keskimääräisiä vuosivirtaamia on arvioitu valuma-alue-tarkastelun perusteella. Kartatarkasteluun perustuvien valuma-alueiden (kuva 35) sekä keskimääräiseksi arvioitun sadannan (650 mm/a) ja valuntakertoimen (0,5) avulla määritetyt virtaamat Kylänkeskusjoessa, Heinälammin ojassa sekä Alimmaisen Korvalammen ja paloharjoitusalueen laskuojissa on esitetty taulukossa 7.



Kuva 35. Kuopion kohteen valuma-alueet. Valuma-alueet kuvaavat aluetta, jolta pintavalunnan oletetaan kulkevan kunkin näytepisteen kautta. Valuma-alue K1 laskee alueen K2b kautta. Vastaavasti alueet K2a ja K2b ovat alueen K3 osa-alueita. K4 sisältää kaikki alueet K1–K3.

Taulukko 7. Valuma-alueisiin perustuvat virtaamat (sadanta 650 mm/a ja valuntakerroin 0,5).

Virtauoma	Valuma-alue (km ²)	Virtaama (l/s)	PFAS-päästö (kg/a)
Kylänkeskusjoki (K3)	21,7	223	0,63
Heinälammin oja (K2b)	8,3	86	0,19
Alimmainen Korvalammen laskuoja (K2a)	8,9	91	0,06
Paloharjoitusalueen laskuoja (K1)	0,055	0,57	0,21

Valuma-alueen perusteella määritettyjen virtaamien ja Kylänkeskusjoen keskimääräisen PFAS-summapitoisuuden perusteella laskennallinen arvio PFAS-yhdisteiden kokonaispäästöstä Haapalahteen on 0,63 kg/a (taulukko 7). Päästöarvioiden perusteella paloharjoitusalueen laskuojan ja edelleen Heinälammin ojan kautta aiheutuva pintavesikuormitus on noin kolmasosa arvioidusta kokonaispäästöstä. Vaikka päästöarvioon sisältyy huomattavaa epävarmuutta esimerkiksi pienestä tulosaineistosta johtuen, viittaa se siihen, että merkittävä osa paloharjoitusalueen kokonaiskuormituksesta Kylänkeskusjokeen aiheutuu pohjavesivirtausten mukana.

Paloharjoitusalueen lisäksi Kylänkeskusjoen valuma-alueella voi olla myös muita, toistaiseksi tunnistamattomia PFAS-päästölähteitä, joiden vaikutus näkyy Kylänkeskusjoen alajuoksun PFAS-kuormituksessa. Esimerkiksi Heinälammin ojan PFAS-kuormitus voi teoriassa olla ainakin osin peräisin paloharjoitusalueen itäpuolella olevan jätekeskuksen alueelta. Tehtyjen tutkimusten perusteella paloharjoitusalueella voi kuitenkin pitää merkittävimpänä päästölähteenä, koska kaikki paloharjoitusalueella muodostuvat pinta- ja pohjavedet virtaavat Kylänkeskusjokeen ja yksittäisten PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet paloharjoitusalueella ja kaikissa sen virtaussuunnan alapuolisissa vesinäytepisteissä vastaavat pääpiirteissään toisiaan.

5.4.2 Sedimentti

Pintavesinäytteiden ja virtaamamittausten lisäksi tutkimuskohteessa otettiin kaksi sedimenttinäytettä paloharjoitusalueen laskuojasta. Sedimenttinäytteiden PFAS-summapitoisuudet olivat 150 µg/kg ja 510 µg/kg (kuva 34). Pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden lyhytketjuisia suurempi pidäytyminen kiintoaineeseen on selvästi havaittavissa sedimenttinäytteissä. Pitkäketjuisten PFCA-yhdisteiden osuus sedimenttien PFAS-summapitoisuudesta oli keskimäärin 67 %, pitkäketjuisten PFSA-yhdisteiden osuus 19 % ja PFCA-johdannaisien osuus 12 %. Yksittäisistä yhdisteistä suurimpina keskimääräisinä pitoisuuksina todettiin PFTrDA:a (130 µg/kg), PFOS:a (58 µg/kg) ja PFUdA:a (56 µg/kg). PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet poikkesivat saman laskuojan vesinäytteistä, joissa vesiliukoisempien lyhytketjuisten yhdisteiden pitoisuudet olivat selvästi suurempia. Vastaavasti esimerkiksi sedimenttinäytteissä suurimpana pitoisuutena todetun PFTrDA:n osuus ojavedessä oli vain 0,1 %, kun se sedimenttinäytteissä oli 21 %.

5.4.3 Johtopäätökset

Paloharjoitusalueella ei otettu maanäytteitä, joten maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia ja kokonaismääriä ei voitu määrittää. Alueen toimintahistorian sekä pintavedestä ja aiemmissa tutkimuksissa pohjavedestä mitattujen pitoisuuksien perusteella on kuitenkin selvää, että PFAS-yhdisteiden pääasiallinen päästölähde on maaperässä harjoituskentän alueella. Lisäksi vesinäytteistä mitattujen pitoisuuksien ja Haapalahteen päätyvän laskennallisen kokonaiskuormituksen perusteella PFAS-yhdisteiden kokonaismäärää alueella voidaan pitää suurehkona ja päästöjen voidaan olettaa jatkuvan pitkään. Myös PFOS:n osuus vesinäytteistä mitatuissa pitoisuuksissa on edelleen merkittävä, vaikka Pelastusopistolta saatujen tietojen mukaan alueella ei ole käytetty PFOS:a sisältäviä sammutusvaahtoja reilusti yli kymmeneen vuoteen. Huuhtoutumisen seurauksena PFAS-yhdisteiden määrä ja pitoisuudet paloharjoitus-

alueen maaperässä ja valumavesissä pienenevät pitkän ajan kuluessa, mikäli alueella ei jatkossa käytetä PFAS-yhdisteitä sisältäviä vaahtonesteitä. Kuormituksen vähentymistä ei voida kuitenkaan arvioida edes suuntaa-antavasti, koska maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden kokonaismäärää ei tunneta.

Ihmisten tai eläinten suora altistuminen paloharjoitusalueen maaperässä tai ojasedimentissä oleville PFAS-yhdisteille ei ole kuitenkaan todennäköisesti merkittävää alueen nykyisessä käytössä, jossa oleskelu alueella rajoittuu Pelastusopiston harjoitustoimintaan. Lisäksi pääosa harjoitusalueesta on asfaltoitu, mikä estää tai vähentää suoran altistumisen mahdollisuutta myös alueen työntekijöillä ja muilla alueella mahdollisesti vierailevilla ihmisillä tai eläimillä. Myöskään välillisiä vaikutuksia ravintoketjussa (nisäkkäät ja linnut) maaperän ja ojasedimentin PFAS-yhdisteille altistumisen seurauksena ei voida pitää merkittävänä, koska harjoituskentän asfaltoinnin lisäksi lintujen ja nisäkkäiden elinpiiri ja ravinnon hankinta ulottuu paloharjoitusaluetta laajemmalle alueelle eikä edes teoreettinen altistuminen siten ole jatkuva.

Merkittävin paloharjoitusalueen PFAS-yhdisteistä aiheutuva riski tehtyjen tutkimusten ja muiden aluetta koskevien tietojen perusteella liittyy alueen maaperästä liukenevien PFAS-yhdisteiden kulkeutumiseen valumavesien mukana Kylänkeskusjokeen ja edelleen Haminanlahteen. Kuormituslaskelmien ja virtausolosuhteita koskevien tietojen perusteella kulkeutumista tapahtuu sekä pinta- että pohjavesivaltana.

Kylänkeskusjoen valuma-alueella tehtyjen muiden ympäristöselvitysten ja -lupien perusteella (esim. paloharjoitusalueen itäpuolella olevan jätekeskuksen ympäristölupa) alueen vesistövaikutusten ja kulkeutumisriskin pääasiallisena kohteena voidaan pitää Kallaveden Haminanlahtea, johon Kylänkeskusjoen vedet laskevat. Koska PFAS-pitoisuuksia ei ole mitattu Haminanlahdesta/Kallavedestä otetuista vesinäytteistä tai kaloista, eikä käytössä ole tietoa pintavesien sekoittumissuhteesta Kylänkeskusjoen purkukohdalla, kulkeutumisriskin ja vesistövaikutuksen suuruutta ei voida kuitenkaan luotettavasti määrittää.

Jos vesistövaikutusta arvioidaan karkeasti Haminanlahteen purkautuvan jokiveden keskimääräisen PFOS-pitoisuuden ja sille annetun ympäristölaatunormin (AA-EQS, 0,65 ng/l) perusteella, sekoittumissuhteen Haminalahdessa tulisi olla yli 20, jotta AA-EQS alittuisi. Koska AA-EQS-arvon perustana on sama laskennallinen arvio terveystoksisuudesta kalan syönnin kautta kuin eliöstölle annetussa ympäristölaatunormissa eikä se ole kansallisessa lainsäädännössä päätöksentekoa sitova normi, riskinarvioinnin ensisijaisena vertailuarvona Haminalahteen päätyvän PFOS-kuormituksen osalta tulisi käyttää eliöstön ympäristölaatunormia. Tästä syystä riskinarviointia olisi syytä täydentää Haminanlahdesta/Kallavedestä pyydettyjen kalojen (erityisesti ahven) pitoisuusmäärittäyksillä.

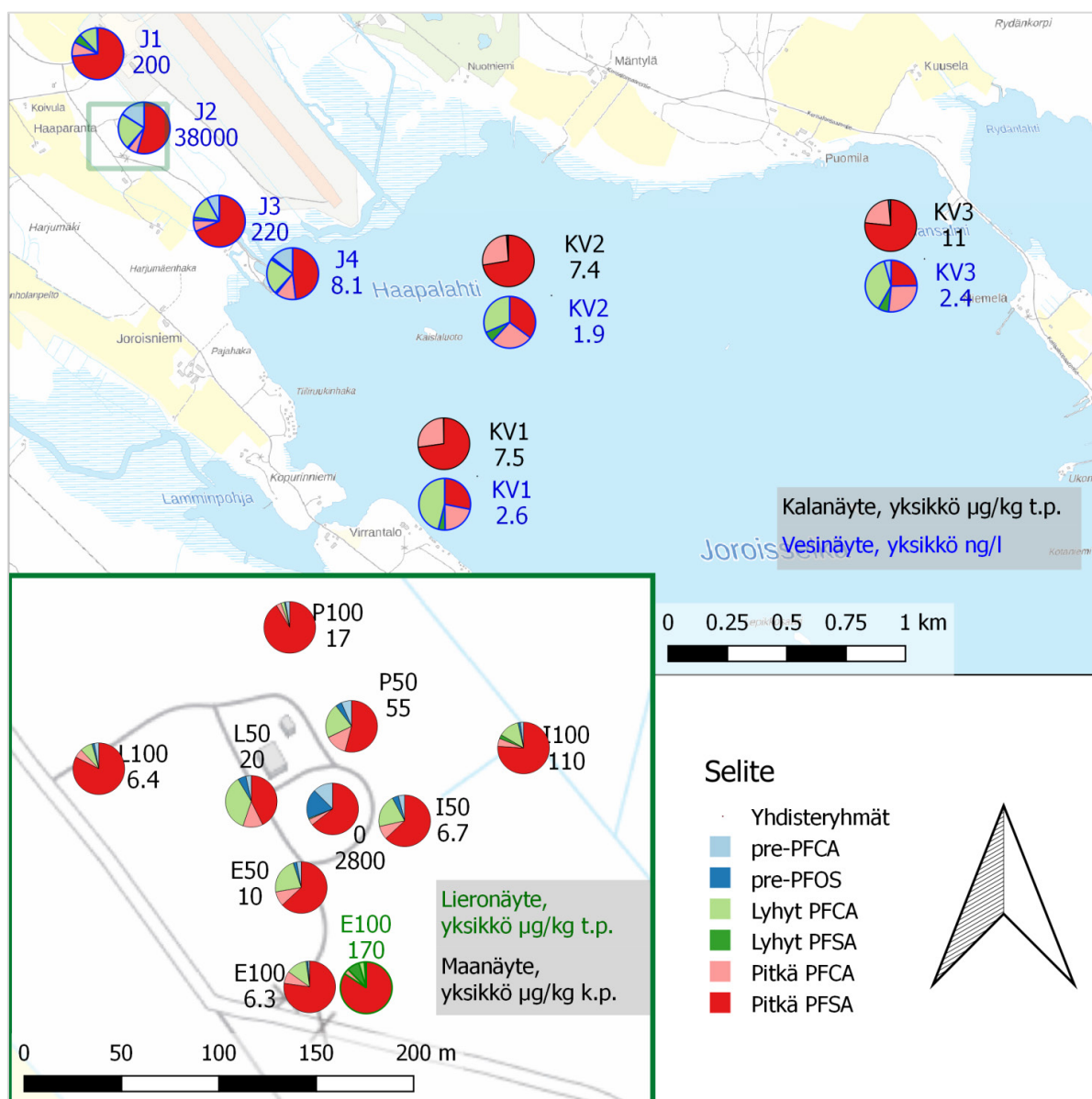
Pintaveden hetkellistä enimmäispitoisuutta kuvaava ympäristölaatunormi PFOS:lle (MAC-EQS, 36 000 ng/l) ei ylittynyt edes paloharjoitusaluetta reunustavassa ojassa. Tehtyjen tutkimusten perusteella MAC-EQS:n ylittyminen ei siten ole todennäköistä Haminanlahdessa tai Kylänkeskusjoessa edes poikkeuksellisissa tilanteissa. Koska Kylänkeskusjoesta mitatut PFAS-summapitoisuudet alittavat myös vesieliöstön kroonisten vaikutusten vertailuarvoksi PFOS:lle määritetyn HC1-arvon (460 ng/l) ja HC5-arvon luottamusvälin alarajan (420 ng/l), paloharjoitusalueen PFAS-päästöistä ei arvioida aiheutuvan suoria ekotoksisia vaikutuksia vesieliöstölle. Saatavilla oleva kirjallisuustieto kroonisten toksisuustesti tuloksista perustuu kuitenkin pääosin melko lyhyeen altistusaikaan PFOS:n pysyvyys ympäristössä huomioon ottaen. Lisäksi välilliset vaikutukset ravintoketjussa vesieliöitä ravintonaan käyttävillä eläimillä voivat ilmetä PFOS:n kertyvyyden takia selvästi pienemmissä pitoisuuksissa kuin suoraa vesieliötoksisuuden perusteella arvioituna. Koska lintujen ja nisäkkäiden ravinnolle määritetty HC1-arvo PFOS:lle luottamusvälineen (1,2 mg/kg_{diet}; 90 % lv. 0,43–2,4 mg/kg_{diet}) kuitenkin alittuu selvästi kaikissa Suomessa tutkituissa kalanäytteissä (ml. Joroisten ja Porvoon tutkimuskohteet tässä hankkeessa; ks. luvut 5.5.4 ja 5.7.5), ei sen ylittyminen Haminanlahden kaloissakaan ole todennäköistä. Tästä syystä paloharjoitusalueen PFAS-päästöistä vesistöön aiheutuvat välilliset vaikutukset eivät todennäköisesti ole merkittäviä ainakaan kalaa ravintonaan käyttävillä eläimillä.

5.5 Joroinen

Yhteenveto Joroisten tuloksista on esitetty kuvassa 36.

5.5.1 Maaperä

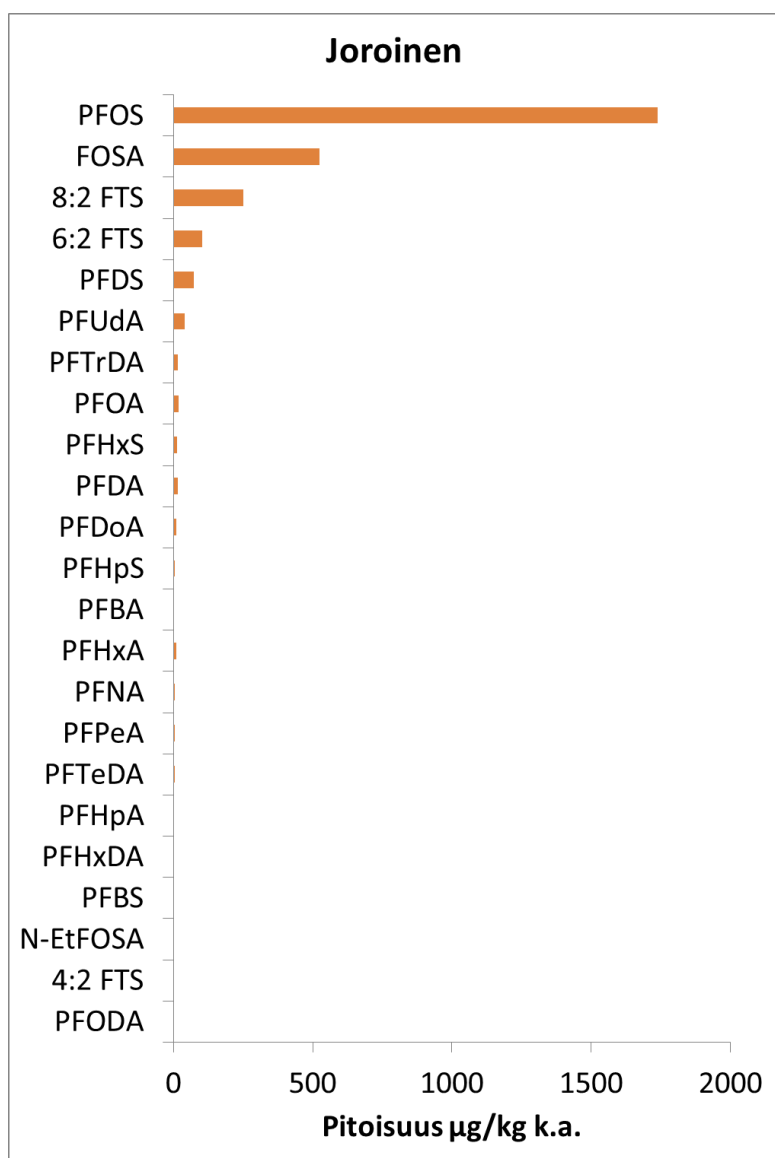
Paloharjoitusalueen keskeltä, harjoituskentältä, otetusta kokoomanäytteestä (näytteenottoalue 0) todettiin kaikkia tutkittuja yhdisteitä, lukuun ottamatta perfluorioktadekaanihappoa (PFODA) (kuva 36). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli 2,8 mg/kg, josta PFOS:n osuus oli 61 % (1,7 mg/kg). PFOS:n jälkeen suurimpina pitoisuuksina näytteessä todettiin perfluorioktaanisulfonamidia (FOSA; 0,52 mg/kg), fluoritelomeerisulfonaatteja (6:2 ja 8:2 FTS; 0,10 mg/kg ja 0,25 mg/kg) sekä perfluoridekaanisulfonaattia (PFDS; 0,072 mg/kg).



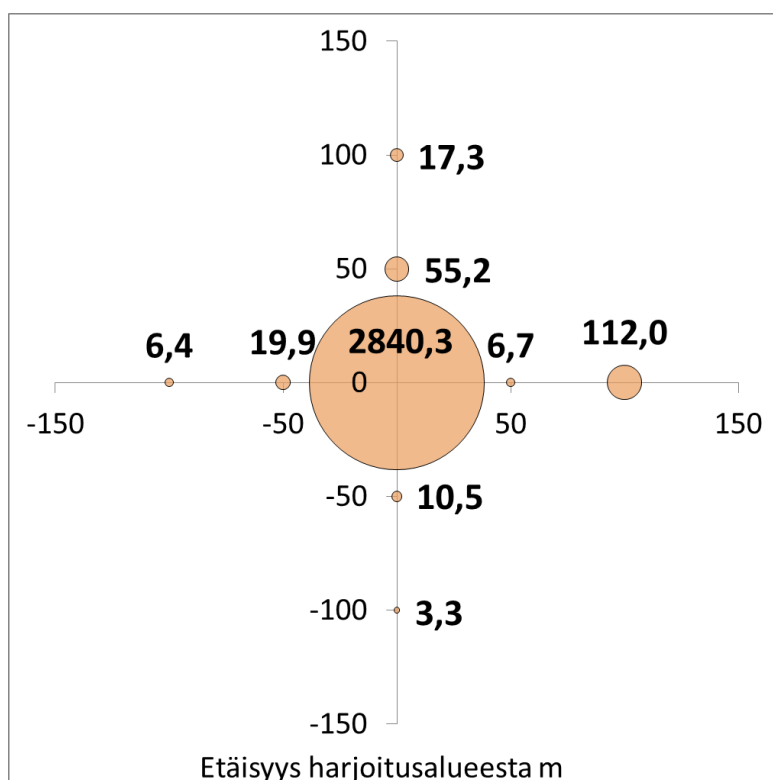
Kuva 36. Joroisten tutkimuskohteessa todettujen PFAS-yhdisteiden summapitoisuudet sekä yhdisteryhmien jakaumat. Eri matriisien näytteet on värikoodattu. Taustakartat: Maanmittauslaitos.

Etäisyyden kasvaessa harjoituskentästä PFAS-pitoisuudet pienenevät merkittävästi (kuva 37). Pitoisuusmuutosten suhteelliset osuudet eri ilmansuunnissa olevilla näytteenottoalueilla vaihtelivat yhdistekohtaisesti. Pitkäketjuisten yhdisteiden pitoisuudet olivat pääsääntöisesti useita kertaluokkia alhaisempia 50 m etäisyydellä harjoituskentästä ja pitoisuudet pienenevät edelleen, kun etäisyys harjoitusalueesta kasvoi 100 m:iin. Lyhytketjuisilla yhdisteillä pitoisuusmuutokset etäisyyden kasvaessa eivät olleet yhtä jyrkkiä. Tämä voi selittyä osaltaan sillä, että lyhytketjuisten yhdisteiden pitoisuudet harjoituskentän näytteissä olivat selvästi pienempiä kuin pitkäketjuisilla yhdisteillä, ja toisaalta ne myös kulkeutuvat helposti pintavalunnan mukana.

Tulosten perusteella PFAS-yhdisteet ovat levinneet harjoitustoiminnan aikana ilmavirteisesti eniten pohjoisen suuntaan. Näytteenottoalueella I100, joka sijaitsee 100 m harjoitusalueesta itään, todettiin kuitenkin selvästi korkeampia pitoisuuksia kuin samassa ilmansuunnassa 50 m päässä harjoituskentästä olevalla näytteenottoalueella I50. Tämä voi johtua siitä, että näytteenottoalue I100 sijaitsi kosteikkomaisella alueella, johon PFAS-yhdisteitä todennäköisesti kulkeutuu ja kertyy harjoituskentältä kulkeutuvien valumavesien mukana. Myös näytteenottoalueiden suhteellisen pienen pinta-ala voi osaltaan vaikuttaa tuloksiin ja vaikeuttaa tulosten luotettavaa vertailua.



Kuva 37. Joroisten paloharjoitusalueen pintamaasta todetut PFAS-yhdisteet.



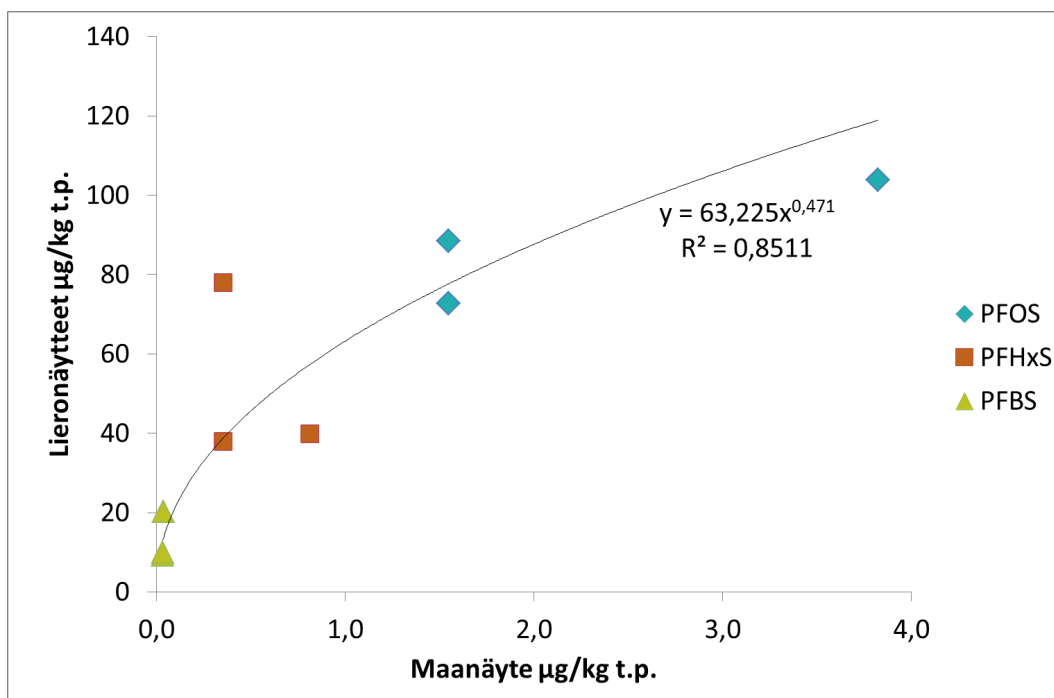
Kuva 38. PFAS-yhdisteiden summapitoisuudet (lihavoituna [µg/kg]) Joroisten paloharjoitusalueen pintamaassa.

5.5.2 Lierot

PFAS-yhdisteiden pitoisuudet lieroissa olivat selvästi suurempia kuin samoilta näytteenottoalueilta otettujen maanäytteiden pitoisuudet. Kertyminen lieroihin vaihteli yhdistekohtaisesti ja oli voimakkainta perfluorisulfonihapoilla. PFOS:n pitoisuudet lieroissa olivat enimmillään noin 60-kertaiset ja PFHxS:n pitoisuudet yli 200-kertaiset maanäytteiden tuorepainoa kohti laskettuihin pitoisuuksiin verrattuna (maanäytteiden kuivapainoa kohti laskettuina vastaavat pitoisuudet olivat noin 40- ja 150-kertaisia). Tulosten perusteella lyhytketjuisten perfluorisulfonihappojen kertyminen oli suhteessa vielä voimakkaampaa; vaikka maanäytteissä ei todettu PFBS:a määrittelyrajan (0,05 µg/kg k.a.) ylittävänä pitoisuuksina, lieroissa sitä oli 9,2–20 µg/kg t.p. (kuva 39). Määrittelyrajan alittavat pitoisuudet maanäytteissä aiheuttavat kuitenkin epävarmuutta tulosten tulkintaan.

5.5.3 Pintavesi

Paloharjoitusalueen pintavesinäytteissä PFAS-pitoisuudet olivat oletetusti suurimmat välittömästi harjoituskentän alapuolella sijaitsevan ojan näytepisteessä J2, joissa kolmen näytekerroksen keskimääräinen PFAS-summapitoisuus oli 38 000 ng/l. Tästä PFOS:n osuus eri näytekerroksilla vaihteli 25–50 % välillä. PFOS:n lisäksi suurimpina pitoisuuksina näytepisteessä J2 todettiin PFHxS:a, 6:2 FTS:a ja lyhytketjuisia PFCA-yhdisteitä. Lyhytketjuisten yhdisteiden suurempi suhteellinen osuus vesinäytteissä maanäytteisiin verrattuna johtuu todennäköisesti näiden yhdisteiden vesiliukoisuudesta. Esimerkiksi maanäytteissä PFOS:n jälkeen toiseksi suurimpina pitoisuuksina todettua FOSA:a (hiililuku 8) todettiin vesinäytteissä vain hyvin pieninä pitoisuuksina jopa välittömästi harjoituskentän alapuolella olevassa näytepisteessä, ja monien pidempiketjuisten (hiililuku > 10) maanäytteissä todettujen yhdisteiden (esim. PFDA, PFUdA, PFDoA ja PFTrDA) pitoisuudet vesinäytteissä olivat alle määrittelyrajan. Toisaalta FOSA:n myös tiedetään hajoavan ympäristöolosuhteissa PFOS:ksi, mikä osaltaan selittää sen pienempää pitoisuutta vesinäytteissä maanäytteisiin verrattuna.



Kuva 39. PFAS-yhdisteiden summapitoisuudet [$\mu\text{g/kg}$] Joroisten paloharjoitusalueen pintamaassa.

Vesinäytteissä todetut PFAS-pitoisuudet pienenevät laskuojan virtaussuunnassa merkittävästi. Ojan alaosassa (näytepiste J3) PFAS-summapitoisuus oli keskimäärin 220 ng/l ja Joroisselän Haapalahdesta, laskuojan purkupisteessä (näytepiste J4) otetuissa vesinäytteissä enää 8,1 ng/l. Joroisselältä, kauempana laskuojan purkupisteestä, kalanäytteenoton yhteydessä otetun kolmen vesinäytteen keskimääräinen PFAS-summapitoisuus oli 2,3 ng/l (kuva 35). Joroisselän vesinäytteistä ojan purkupisteessä otettujen vesinäytteiden PFOS-pitoisuudet (0,89–6,0 ng/l) ylittivät kuitenkin vesipuitteidirektiivissä sisävesille annetun ympäristölaatu normin (AA-EQS 0,65 ng/l). Kauempana ojan purkupisteestä otetuissa vesinäytteissä ympäristölaatu normi alittui (0,35–0,51 ng/l).

Paloharjoitusalueen virtaussuunnan yläpuolisessa ojanäytepisteessä (näytepiste J1) todettiin myös PFAS-yhdisteitä (summapitoisuus keskimäärin 200 ng/l). Tässä näytepisteessä PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet poikkesivat selvästi paloharjoitusalueen ojavedestä, ja suurimpana pitoisuutena näytteissä todettiin PFHxS:a (120 ng/l; suhteellinen osuus 64 %). Tulosten perusteella, ojaveden virtaussuunta huomioiden, näytepisteen J1 PFAS-pitoisuudet eivät ole peräisin paloharjoitusalueelta, vaan esimerkiksi lentokentällä tai valtatie 4:llä käytetyistä sammutusvaahdoista. Myös Joroisselältä otettujen vesinäytteiden pitoisuuksiin voivat vaikuttaa paloharjoitusalueen lisäksi muut päästölähteet. Joroisselkään laskevat Joroisvirran kautta muun muassa Joroisten kunnan jäteveden puhdistamon puhdistetut vedet sekä suuren metalliyrityksen alueen valumavedet (hulevedet). Muiden päästölähteiden merkitystä mitattuihin pitoisuuksiin ei tulosaineiston perusteella kuitenkaan voitu arvioida.

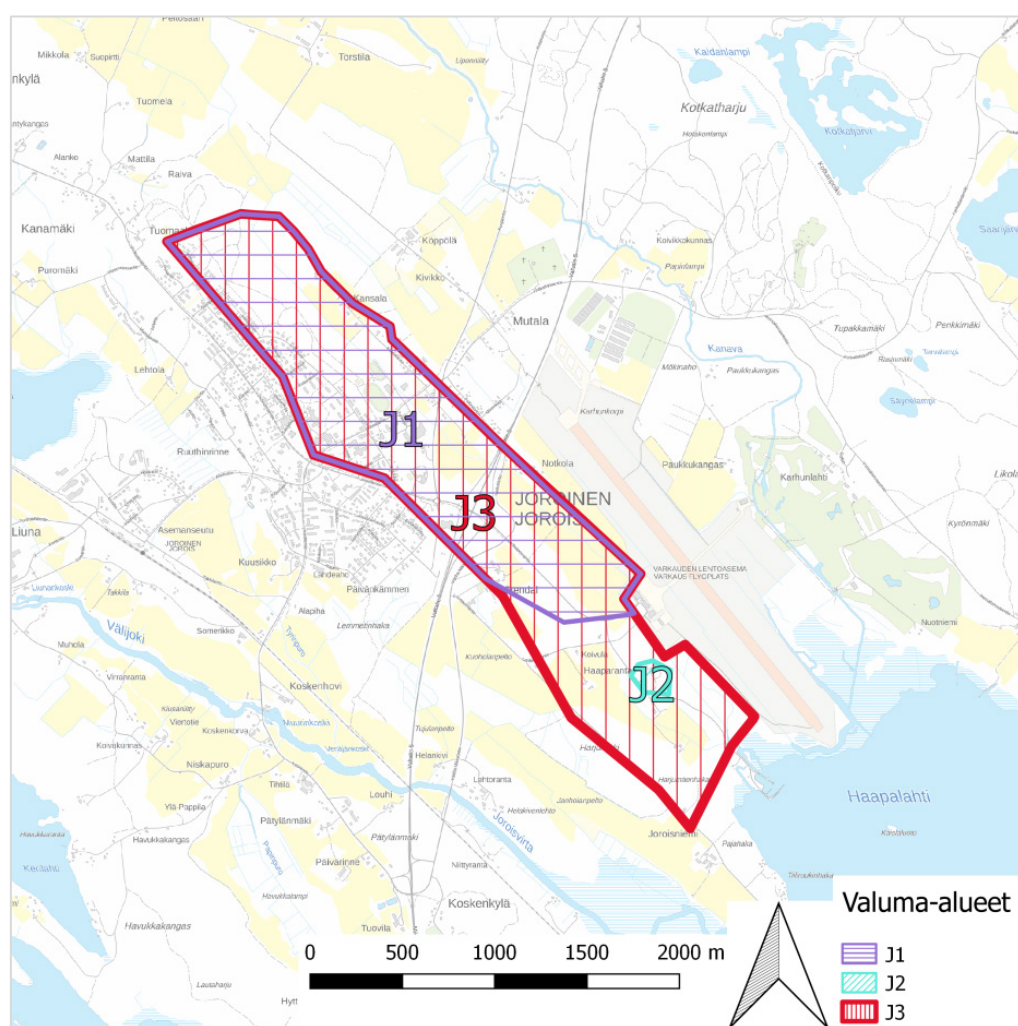
Karttatarkasteluun perustuvien valuma-alueiden (kuva 40) sekä keskimääräiseksi arvioidun sadan (650 mm/a) ja valuntakertoimen (0,5) avulla määritettiin karkeasti virtaamat laskuojassa paloharjoitusalueen ylä- ja alapuolella sekä paloharjoitusalueelta laskuojaan purkautuvassa pienemmässä ojassa. Virtaamat sekä näiden ja vesinäytepisteissä todettujen keskimääräisten PFAS-summapitoisuuksien perusteella määritetyt päästöarvot on esitetty taulukossa 8.

Laskennallinen arvio PFAS-yhdisteiden kokonaispäästöstä Haapalahteen laskuojan kautta, näytepisteiden J1 ja J3 pitoisuustietojen perusteella, on 0,17 kg/a, josta 0,10 kg/a tulee paloharjoitusalueen yläpuoliselta valuma-alueelta. Jos paloharjoitusalueelta varsinaiseen laskuojaan johtavan pienemmän ojan laskennallinen kuormitus (0,14 kg/a) lisätään lentokentältä tulevaan päästöarvioon, ylittää lasken-

nallinen kokonaiskuormitus (0,24 kg/a) ojan näytepisteen J3 pitoisuusmittauksiin perustuvan päästöarvion. Suuntaa-antavat päästöarviot ovat kuitenkin samaa suuruusluokkaa ja niiden perusteella voi päätellä, että jopa puolet laskuojan PFAS-yhdisteiden kokonaispäästöistä voi olla peräisin muulta kuin paloharjoitusalueelta. Päästölähteen merkitys vaihtelee yhdistekohtaisesti, ja tulosaineiston perusteella esimerkiksi laskuojan PFOS-kuormituksesta yli 80 % tulee paloharjoitusalueelta.

Taulukko 8. Valuma-alueisiin perustuvat virtaamat laskuojassa (oletuksena; sadanta 650 mm/a ja valuntakerroin 0,5) ja laskennallinen PFAS-päästö Haapalahteen.

Virtauoma	Valuma-alue (km ²)	Virtaama (l/s)	PFAS-päästö (kg/a)
Oja, näytepiste 3 (J3)	2,4	24	0,17
Oja, näytepiste 1 (J1)	1,7	18	0,10
Paloharjoitusalueen oja (J2)	0,012	0,12	0,14



Kuva 40. Joroisten valuma-alueet. Valuma-alueet on jaoteltu sen vesinäytepisteen mukaan, minkä kautta alueella muodostuvan pintavalunnan oletetaan kulkevan. Valuma-alueet J1 ja J2 ovat alueen J3 osia. Taustakartta: Maanmittauslaitos.

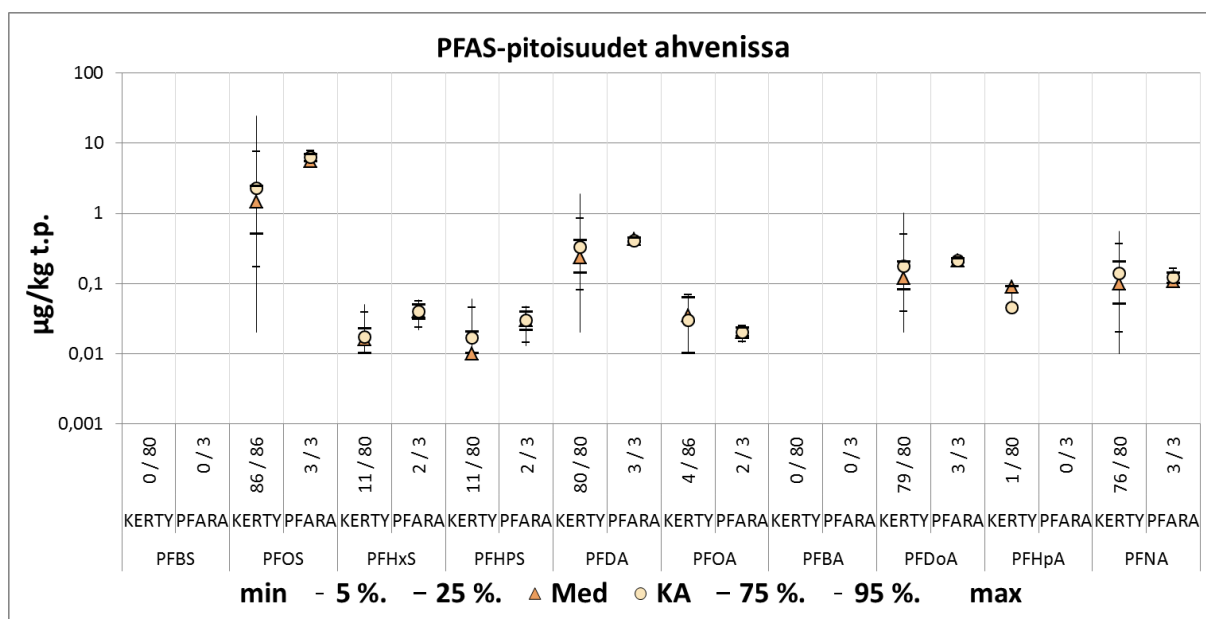
Toisaalta päästöarvioissa on syytä ottaa huomioon erityisesti näytteenoton epävarmuus, joka pienestä näytemäärästä sekä hetkellistä ja pistemäistä kuormitusta kuvaavista kertainäytteistä johtuen virtaavassa vedessä voi olla huomattavaa. Laskennallisen päästöarvion perusteella esimerkiksi PFHxS-kuormitus on näytepisteen J1 pitoisuusmittausten perusteella jopa 60 % suurempi kuin laskuojan alavirran puolelta (näytepiste J3) mitattujen pitoisuuksien perusteella arvioituna. Todellisuudessa paloharjoitusalueelta tuleva kuormitus, paloharjoitusalueen pitoisuusmittaukset huomioiden, lisänee merkittävästi myös PFHxS-päästöä laskuojaan, mutta näytteenoton epävarmuudesta johtuen tätä ei voi kuormituslaskelmilla osoittaa.

5.5.4 Kalat

Joroisselältä saatiin pyydettyä yhteensä neljä ahventa. Kalastetuissa ahvenissa perfluorikarboksyylihappojen (PFCA) pitoisuudet olivat samalla tasolla kuin Suomen sisä- ja rannikkovesistä pyydytyissä ahvenissa keskimäärin, mutta perfluorisulfonihappojen (PFSA) pitoisuudet olivat noin kaksi kertaa keskimääräistä suuremmat (kuva 41). PFSA-yhdisteiden osuus oli suuri myös paloharjoitusalueen laskuojan ja Haapalahden purkupisteen vesinäytteissä, mistä syystä Joroisselän ahventen keskimääräistä suuremmat PFSA-pitoisuudet voivat johtua paloharjoitusalueella käytetyistä sammutusvaahdoista. Ahvenista mitatut PFOS-pitoisuudet (5,3–8,0 µg/kg t.p.) alittivat kuitenkin valtioneuvoston asetuksessa 1022/2006 eliöstölle annetun ympäristölaatusnormin (9,1 µg/kg t.p.).

Suomessa sisä- ja rannikkovesien seurantaan käytetään tyypillisesti kymmenen ahvenen pooleja. Joroisselältä kalastettujen ahventen määrä alittaa kyseisen suosituksen. Koska näytemäärä oli pieni eikä vesistön muilta alueilta ollut käytössä vastaavia tutkimustuloksia kaloista, paloharjoitusalueen ja lentokentän merkitystä ahvenista mitattuihin PFAS-pitoisuuksiin ei voida luotettavasti arvioida.

Sisä- ja rannikkovesien kalaseurannoissa kalastus suositellaan toteutettavaksi loppukesästä-alkusyksystä, jolloin kalojen rasvavarastot ovat suurimmillaan. Koska PFAS-yhdisteet eivät kerry rasvakudokseen, vaan muun muassa lihakseen ja maksaan, tutkimuskohteen kalastusajankohdalla (tammi-kuu) ei arvioida olevan suurta merkitystä tuloksiin. Seurannassa ahventen suosituskoko on 15–20 cm (Kangas ym. 2012), kun Joroisten ahventen koko oli 9,5–21,5 cm. Siten kalojen koolla (iällä) saattaa olla hieman vaikutusta verrattaessa KERTY-rekisterissä oleviin kalojen PFAS-pitoisuuksiin.



Kuva 41. Haapalahdelta pyydettyjen ahventen PFAS-pitoisuudet (PFARA) ja vertailu Suomen sisävesiltä ja rannikolta pyydettyjen ahventen (KERTY-rekisteri) pitoisuuksiin.

5.5.5 Johtopäätökset

Pitoisuusmittausten perusteella PFAS-yhdisteiden pääasiallinen päästölähde on maaperässä harjoitus-kentän alueella, vaikka yhdisteitä esiintyy pienempinä pitoisuuksina vähintään 100 m säteellä harjoitus-kentästä. Merkittävin yksittäinen PFAS-yhdiste näytetulosten perusteella on PFOS. Koska maanäytteet on otettu ainoastaan pintamaan ylimmästä, noin 5 cm kerroksesta ja suhteellisen pieniltä näytteenotto-aloilta, näytetulosten perusteella ei voida arvioida luotettavasti maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden kokonaismäärää. Jos paloharjoitusalueutta kuitenkin tarkastellaan kolmena sisäkkäisenä, ympyränmuo-toisena alueena, joiden säteet ovat 15 m (harjoituskenttä), 50 m ja 100 m, ja joilla maaperän (ominais-paino 1 500 kg/m³) keskimääräinen PFAS-pitoisuus puolen metrin syvyyteen vastaa pintamaasta eri etäisyyksillä mitattuja pitoisuuksia, saadaan PFAS-yhdisteiden kokonaismääräksi alueen maaperässä 2,2 kg. Tästä paloharjoituskentällä oleva laskennallinen osuus on 63 % (1,4 kg). Huuhtoutumisen seura-uksena PFAS-yhdisteiden määrä ja pitoisuudet paloharjoitusalueen maaperässä ja valumavesissä pie-nenevät pitkän ajan kuluessa, mikäli alueella ei jatkossa käytetä PFAS-yhdisteitä sisältäviä vaahtonestei-tä. Vaikka luotettavaa arviota kuormituksen vähentymisestä ei voida tehdä, paloharjoitusalueelta laskuojastoon päätyvän laskennallisen PFAS-kuormituksen (0,07–0,14 kg/a) ja karkean, suuntaa-antavan massamääräarvion (2,2 kg) perusteella kuormitus voi jatkua kymmeniä vuosia.

Koska PFAS-yhdisteitä on todettu maaperän ylimmässä, peittämättömässä pintakerroksessa, altis-tuminen niille suoran kontaktin kautta on mahdollista. Altistumista voidaan arvioida laskennallisesti kaavalla (Ympäristöministeriö 2014):

$$ADD = \frac{C_{soil} \times IR \times EF}{BW \times AT}$$

jossa

ADD_i = Average Daily Dose, keskimääräinen päivittäissaanti [mg/kg_{bw}-vrk]

C_{soil} = haitta-aineen keskimääräinen pitoisuus pintamaassa arviointialueella [mg/kg]

IR = Ingestion Rate, haitta-ainetta sisältävän väliaineen päivittäinen saanti elimistöön [kg/vrk]

EF = Exposure Frequency, altistumisen toistuvuus (vrk)

BW = Body Weight, kohdehenkilön kehon paino (kg)

AT = Averaging Time, aika, jonka suhteen keskimääräinen päivittäisannos lasketaan (365 vrk)

Alueen käyttötarkoitus huomioiden mahdollinen suora altistuminen rajoittuu alueella työskentele-viin (paloharjoitustoiminta ja muu työperäinen oleskelu alueella) aikuisiin ihmisiin sekä siellä mahdolli-sesti vieraileviin eläimiin (lähinnä lintuihin ja pikkunisäkkäisiin, koska harjoitusalue on aidattu). Tästä syystä mahdollisen altistuksen kesto on luonteeltaan lyhytaikaista ja epäsäännöllistä. Jos maa-aineksen saanniksi elimistöön ihmisellä (IR, tahaton nieleminen ja pölyn hengittäminen), valitaan terveysris-kinarvioinnissa tyypillinen ja konservatiivinen oletusarvo 50 mg/vrk, altistumisen toistuvuudeksi (EF) 100 d (vuotuisten harjoitus- tms. päivien määrä, jolloin altistumista voi tapahtua) ja kohdehenkilön ke-hon painoksi 70 kg, saadaan päivittäiseksi altistumiseksi vuositasolla paloharjoituskentän keskimääräi-sellä PFOS-pitoisuudella (1,7 mg/kg) laskettuna 0,33 ng/kg/d. Tämä alittaa selvästi EFSA:n terveyspe-rusteiset enimmäissaantiarvot (TDI = 1,8 / 150 ng/kg/vrk) ja myös eurooppalaisten keskimääräisen tausta-altistuksen (1,3–21 ng/kg/vrk). Ihmisten suora altistuminen paloharjoitusalueen maaperässä ole-ville PFAS-yhdisteille ei siten ole merkittävää alueen nykyisessä käytössä.

Alueella mahdollisesti vierailevien nisäkkäiden ja lintujen altistumisesta aiheutuvaa haittaa eläimil-le voidaan arvioida suuntaa-antavasti tarkastelemalla ravintoketjua: maaperä → liero → lieroja syövä

lintu/nisäkäs. Koska eläimet hankkivat ravintonsa laajahkolta alueelta, arviointialueeksi on tarkoituk-
senmukaista valita vähintään harjoituskentästä 100 m säteelle ulottuva alue, jonka keskimääräisen pitoi-
suustiedon pohjalta altistumisarvio tehdään. Joroisten paloharjoitusalueella pinta-aloilla painotettu kes-
kimääräinen PFOS-pitoisuus harjoituskentän ($r = 15$ m, PFOS = 1 700 $\mu\text{g/kg}$) ja sen ulompien kehien
($r = 50$ m, PFOS = 12 $\mu\text{g/kg}$; $r = 100$ m, PFOS = 23 $\mu\text{g/kg}$) keskimääräisiin pitoisuuksiin perustuen on
58 $\mu\text{g/kg}$. Joroisten lieronäytteiden perusteella määritetyllä bioakkumulaatiokertoimella (BAF = 40,
määritettynä suurimmalla lieroista todetulla pitoisuudella maa-aineksen kuivapainoa kohti; ks. luku
5.5.2) keskimääräiseksi PFOS-pitoisuudeksi paloharjoitusalueen lieroissa saadaan 2,3 mg/kg t.p., mikä
alittaa niukasti nisäkkäiden ja lintujen ravinnolle määritetyn HC5-arvon (2,6 mg/kg_{diet}). Suuntaa-antavan
laskelman perusteella välilliset vaikutukset ravintoketjussa maaperän PFAS-yhdisteille altistumisen
seurauksena ovat siten teoriassa mahdollisia ainakin herkimmille eläinlajeille. Käytännössä eläinten
elinpiiri ja ravinnon hankinta ulottunee kuitenkin selvästi paloharjoitusaluetta laajemmalle alueelle eikä
altistuminen siten ole jatkuvaa, vaikka tietyt yksilöt satunnaisesti alueella vierailisivat. Tästä syystä
välillisiä vaikutuksia ravintoketjussa maaperän PFAS-yhdisteille altistumisen seurauksena ei voida pitää
erityisen merkittävinä laskennallisen arvion epävarmuus huomioon ottaen. Myös mahdollista haittaa
maaperäeliöstölle voidaan pitää vähäisenä, koska maaperän keskimääräinen PFOS-pitoisuus alittaa
maaperäeliöille määritetty vertailuarvon (HC5 = 3,2 mg/kg) jopa harjoituskentällä.

Pintavesivaikutusten kannalta keskeisin suojelun kohde alueella on paloharjoitusalueen laskuojan
purkuvesistö eli Joroisselän Haapalahti. Käytössä olevien vertailuarvojen vuoksi vesistövaikutusten
arviointi tehdään ensisijaisesti mitattujen PFOS-pitoisuuksien perusteella. Joroisselän vesinäytteistä
paloharjoitusalueen laskuojan purkukohdalla otettujen vesinäytteiden PFOS-pitoisuudet (0,89–6,0 ng/l)
ylittivät sisävesille annetun ympäristölaatunormin (AA-EQS 0,65 ng/l). Kauempana ojan purkupistees-
tä otetuissa vesinäytteissä ympäristölaatunormi sen sijaan alittui (0,35–0,51 ng/l). Koska AA-EQS ei
ole kansallisessa lainsäädännössä sovellettava päätöksentekoa sitova normi, vesistövaikutuksen arvioin-
nin ensisijaisena vertailuarvona tulee käyttää eliöille (ahven) asetettua ympäristölaatunormia. Joroisse-
län ahvenista mitatut PFOS-pitoisuudet (5,3–8,0 $\mu\text{g/kg}$ t.p.) alittivat valtioneuvoston asetuksessa
1022/2006 eliöstölle (ahven/silakka) annetun ympäristölaatunormin (9,1 $\mu\text{g/kg}$ t.p.). Vähäisestä näyte-
määrästä johtuen (kaksi yksittäistä ahventa sekä yksi kahden ahvenen pooli) ei voida kuitenkaan var-
muudella todeta, ettei ympäristölaatunormi Joroisselän ahvenissa voisi ylittyä paloharjoitusalueen ja
sitä reunustavan lentokentän PFAS-päästöjen seurauksena. Tästä syystä riskinarviointia olisi syytä täy-
dentää lisäkalastuksella.

Pintaveden hetkellistä enimmäispitoisuutta kuvaava ympäristölaatunormi PFOS:lle (MAC-EQS,
36 000 ng/l) ei ylittynyt edes harjoituskentän alapuolella sijaitsevan ojan vesinäytteissä. Tehtyjen tutki-
musten perusteella MAC-EQS:n ylittyminen ei siten ole todennäköistä Joroisselällä edes poikkeukselli-
sissa tilanteissa. Koska laskuojan mitatut PFAS-summapitoisuudet alittavat myös vesieliöstön kroonis-
ten vaikutusten vertailuarvoksi PFOS:lle määritetyn HC5-arvon luottamusvälin alarajan (420 ng/l),
paloharjoitusalueen PFAS-päästöistä ei arvioida aiheutuvan suoria ekotoksisia vaikutuksia vesieliöstöl-
le. Toisaalta on otettava huomioon, että saatavilla oleva kirjallisuustieto kroonisten toksisuustestien
tuloksista perustuu pääosin melko lyhyeen altistusajakaan PFOS:n pysyvyys ympäristössä huomioon
ottaen. Lisäksi välilliset vaikutukset ravintoketjussa vesieliöitä ravintonaan käyttävillä eläimillä voivat
ilmetä PFOS:n kertyvyyden takia selvästi pienemmissä pitoisuuksissa kuin suoraa vesieliötöksisyyden
perusteella arvioituna. Lintujen ja nisäkkäiden ravinnolle määritetty HC5-arvo PFOS:lle (2,6 mg/kg_{diet})
kuitenkin alittui selvästi tutkituissa ahvennäytteissä, millä perusteella välilliset vaikutukset eivät toden-
näköisesti ole merkittäviä ainakaan kalaa ravintonaan käyttävillä eläimillä.

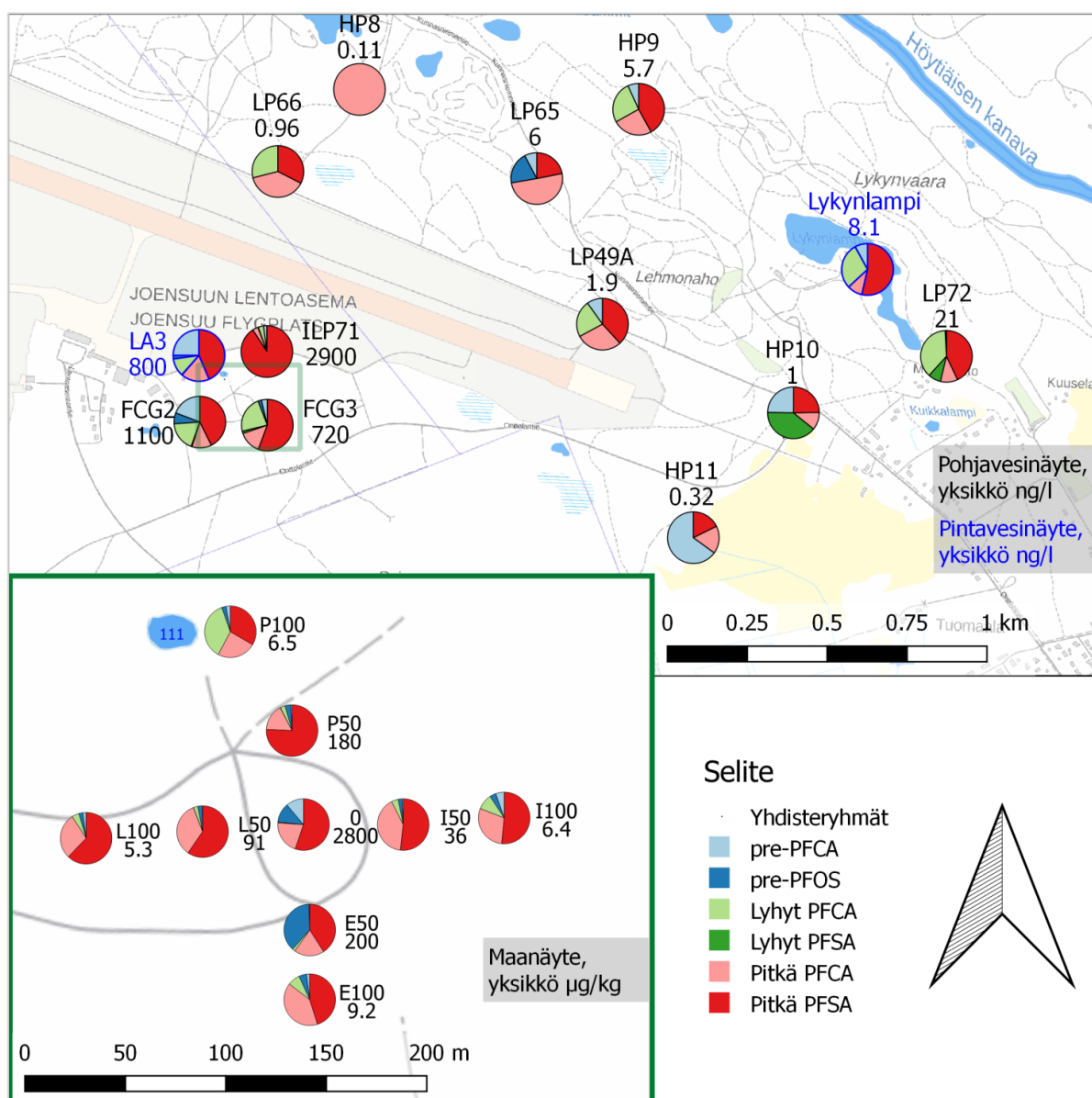
5.6 Joensuu

Yhteenveto Joroisten tuloksista on esitetty kuvassa 42.

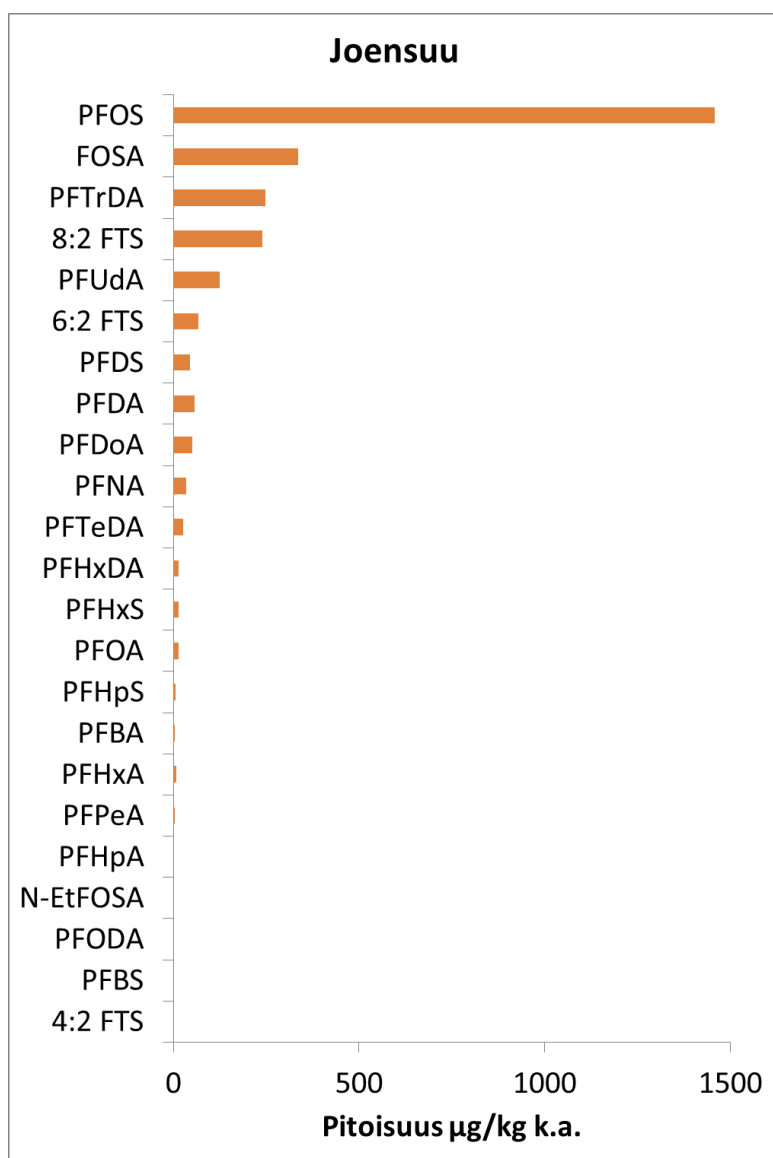
5.6.1 Maaperä

Paloharjoitusalueelta kerätystä maanäytteestä (piste 0) todettiin kaikkia tutkittuja yhdisteitä (kuva 43). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli 2,8 mg/kg, josta PFOS:n osuus oli 53 % (1,5 mg/kg). PFOS:n jälkeen suurimpina pitoisuuksina näytteessä todettiin perfluorioktaanisulfonamidia (FOSA; 0,34 mg/kg), perfluoritridekaanihappoa (PFTrDA; 0,25 mg/kg), 8:2 fluoritelomeerisulfonaattia (8:2 FTS; 0,24 mg/kg) sekä perfluoriundekaanihappoa (PFUdA; 0,13 mg/kg).

PFAS-pitoisuudet pienenevät merkittävästi näytteenottopisteen etäisyyden kasvaessa harjoituskentästä (kuva 44). 50 m etäisyydellä PFAS-summapitoisuudet olivat kymmeniä ja 100 m etäisyydellä satoja kertoja pienempiä kuin harjoituskentällä. Pitoisuusmuutosten suhteelliset osuudet eri ilmansuunnissa



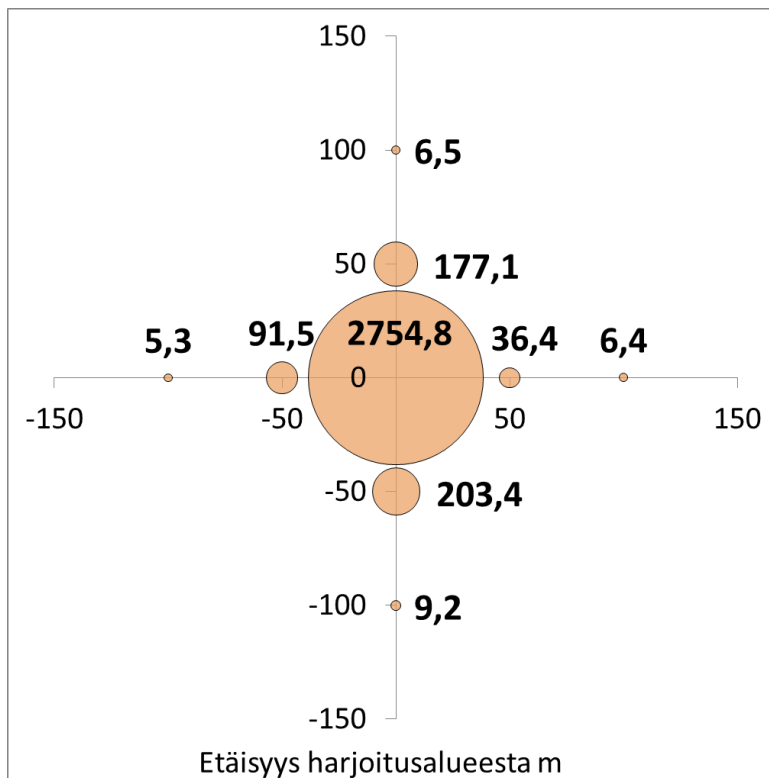
Kuva 42. Joensuun tutkimuskohteessa todettujen PFAS-yhdisteiden summapitoisuudet sekä yhdisteryhmien jakaumat. Eri matriisien näytteet on värikoodattu. Taustakartat: Maanmittauslaitos.



Kuva 43. Joensuun lentoaseman paloharjoitusalueen pintamaasta todetut PFAS-yhdisteet.

olevilla näytteenottoalueilla vaihtelivat yhdistekohtaisesti. Pitkäketjuisten yhdisteiden pitoisuusosuuksissa muutokset etäisyyden kasvaessa harjoitusalueesta olivat selvästi suurempia kuin lyhytketjuisilayhdisteillä. Tämä voi selittyä osaltaan sillä, että lyhytketjuisten yhdisteiden pitoisuudet harjoituskentän näytteissä olivat selvästi pienempiä kuin pitkäketjuisilla yhdisteillä.

Maanäytteenoton edustavuuden arvioimiseksi yhdeltä näytteenottoalueelta (P50; 50 m, pohjoinen) otetuissa rinnakkaisnäytteissä (A, B ja C) tulosten hajonta oli keskimäärin 28 % (9,3–55 %). Analyysitulosten hajonta on tyypillisesti suurinta lähellä määrittärajaa olevissa pitoisuuksissa, joten niiden osalta tulokset kuvaavat enemmänkin analyysin mittausepävarmuutta kuin näytteen homogeenisuutta tai näytteenoton edustavuutta. Yksittäisistä yhdisteistä PFOS:n osuus maanäytteissä oli selvästi suurin (100–170 µg/kg) ja sen tulosten hajonta rinnakkaisnäytteissä oli 27 %, mikä kuvanee parhaiten näytteenoton edustavuutta. Joensuun A-näytteestä tehtyjen rinnakkaismääritysten PFAS-tulokset poikkesivat toisistaan keskimäärin 5,8 % (1,5–18 %) ja PFOS:n 4,8 %, mikä kuvaa yksittäisen näytteen homogeenisuutta sekä laboratorioanalyysistä aiheutuvaa hajontaa.



Kuva 44. PFAS-yhdisteiden summapitoisuudet (lihavoituna [µg/kg]) Joensuun lentoaseman paloharjoitusalueen pintamaassa.

5.6.2 Pohjavesi

Pohjavedessä suurimmat PFAS-pitoisuudet todettiin oletetusti paloharjoitusalueella ja sen välittömässä läheisyydessä olevista pohjavesiputkista otetuissa näytteissä. Enimmillään PFAS-summapitoisuus oli 2 900 ng/l (kolmen näytteen keskiarvo näytenpisteessä ILP71), josta PFOS:n osuus oli lähes 90 % (2 500 ng/l). Näytenpiste ILP71 sijaitsee suppalammen, johon paloharjoituskentän suotovedet ohjataan, koillis-länsipuolella pohjaveden päävirtaussuunnan alapuolella. Seuraavaksi suurimmat kesimääräiset PFAS-summapitoisuudet todettiin näytenpisteissä FCG2 (1 100 ng/l) ja FCG3 (720 ng/l), jotka sijaitsevat harjoituskentän luoteis- ja kaakkoisreunoilla, sekä suppalammen näytenpisteessä LA3 (800 ng/l). Näissä näytenpisteissä yksittäisistä yhdisteistä suurimpina osuuksina todettiin PFOS:a (20–30 %) ja PFHxS:a (20–46 %). Muiden yhdisteiden suhteelliset osuudet vaihtelivat yhdiste- ja näytenpisteittäin (kuva 39).

Kauempana paloharjoitusalueesta, pohjaveden virtaussuunnan alapuolella, PFAS-pitoisuudet pienenevät pääosin useita kertaluokkia. Etäisyys paloharjoitusalueella olevien ja niitä lähimpien alavirran puolella olevien näytenpisteiden (LP65 ja LP49A) välillä oli kuitenkin yli kilometri, ja määrittämisrajan ylittäviä PFAS-pitoisuuksia todettiin kaikissa näytenotto-pisteissä (kuva 39). Etäisyyden kasvaessa harjoitusalueesta PFAS-yhdisteiden pitoisuudet pienenevät pääosin enemmän kuin PFCA-yhdisteiden pitoisuudet. Tämä voi johtua osin PFCA-yhdisteiden paremmasta kulkeutuvuudesta, mutta myös PFOS:n ja PFHxS:n suuremmista lähtöpitoisuuksista paloharjoitusalueella. Lisäksi on huomioitava, että PFAS-yhdisteiden suhteellisten osuuksien vaihtelu eri näytenpisteissä oli merkittävää eivätkä muutokset olleet täysin yksiselitteisiä ja johdonmukaisia. Esimerkiksi PFOS:n osuus PFAS-summapitoisuudesta oli yli 40 % myös virtaussuunnan alapuolella yli kaksi kilometriä paloharjoitusalueesta olevassa näytenpisteessä (HP9). Tämän lisäksi PFAS-summapitoisuus kauimpana, noin kolme kilometriä, paloharjoitusalueesta olevassa näytenpisteessä LP72 (21 ng/l) oli lähes neljä kertaa suurempi kuin pohjaveden oletetulla päävirtausreitillä lähempänä harjoitusalueella olevissa näytenpisteissä (LP65 ja HP9).

Paloharjoitusalueen näytesteistä ILP71, FCG2 ja FCG3 otettujen kerrosnäytteiden perusteella PFAS-yhdisteitä esiintyy pääosin koko pohjavesikerroksen syvyysprofiilissa. Eri yhdisteiden suhteelliset osuudet pohjaveden pintakerroksessa (näytteenottosyvyys 3,5–6,5 m) ja pohjakerroksessa (näytteenottosyvyys 10–17 m) vaihtelivat yhdiste- ja näytestekohtaisesti. PFAS-yhdisteiden kulkeutuminen myös pohjavesikerroksen syvempiin osiin selittyy sillä, että paloharjoitusalue sijaitsee pohjaveden muodostumisalueen reunalla lähellä vedenjakajaa, jossa pohjaveden vertikaalinen virtaus on tyypillisesti voimakkaampaa kuin muodostumisalueen keskellä. Suppalampeen johdettujen paloharjoituskentän suotoesien vaikutus lammen vieressä olevan näytesteen FCG2 tulosten perusteella näkyy erityisesti pohjaveden pintakerroksessa, joka on suorassa yhteydessä suppalammen veteen. Oletettavasti tästä syystä PFAS-pitoisuudet pohjavesikerroksen syvemmissä osissa suppalammen alueella (FCG2) olivat pääosin pienempiä kuin pohjaveden pintaosissa. Paloharjoitusalueen muilla osa-alueilla pohjavesi muodostuu vapaasti imeytymällä. Tästä johtuen pohjaveden vertikaalinen kulkeutuminen voi olla merkittävämpää, mikä voi osaltaan selittää sen, että näytesteissä FCG3 PFAS-pitoisuudet olivat pääosin suuremmat syvemältä otetuissa näytteissä. Suurimmat erot pohjaveden pinta- ja pohjakerrosnäytteiden pitoisuuksissa todettiin pitkäketjuisilla yhdisteillä, mikä voi selittyä ainakin osin yhdisteiden erilaisilla kulkeutumisominaisuuksilla. Tulokset eivät kuitenkaan olleet tältä osin täysin yksiselitteisiä ja johdonmukaisia.

Pohjavedenpinnan tasokäyrien ja pitoisuusmittausten perusteella PFAS-yhdisteiden pääasiallinen kulkeutumisreitti näyttäisi olevan paloharjoitusalueelta koilliseen ja kääntyvän kiitotien jälkeen, vajaa kaksi kilometriä paloharjoitusalueesta, harjun suuntaisesti kaakkoon kohti Lykynlammen vedenottamo. Osa PFAS-yhdisteistä voi kuitenkin kulkeutua vedenottamon suuntaan myös paloharjoitusalueelta suoraan itään suuntautuvan pohjavesivirtauksen mukana (Kuva 12).

Käytössä olevien mittaustulosten perusteella paloharjoitusalueen päästöistä muodostuvaa pohjaveden PFAS-esiintymää ei voida täysin luotettavasti rajata. Tuloksiin voivat vaikuttaa ja niiden tulkintaa vaikeuttaa mm. esiintymän laajuuteen nähden suhteellisen harva havaintoputkiverkko ja vähäinen näyttemäärä, vaihtelevat havaintoputkien siiviläosien pituudet ja näytteenottosyvyydet, maaperän kerrosrakenteen ja ominaisuuksien vaihtelut, näytteenottomenetelmästä (pistemäiset kantanäytteet) aiheutuva epävarmuus, puutteelliset tiedot yksittäisten PFAS-yhdisteiden ympäristökäytäytymisestä ja paloharjoitusalueella käytettyjen sammutusvaahtojen määrästä ja koostumuksesta, sammutusvaahtojen mahdollinen käyttö muilla alueilla sekä mahdolliset muut PFAS-yhdisteiden päästölähteet.

5.6.3 Johtopäätökset

Pitoisuusmittausten perusteella PFAS-yhdisteiden pääasiallinen päästölähde on maaperässä harjoituskentän alueella, vaikka yhdisteitä esiintyy pienempinä pitoisuuksina vähintään 100 m säteellä harjoituskentästä. Merkittävin yksittäinen PFAS-yhdiste näytetulosten perusteella on PFOS. Koska maanäytteet on otettu ainoastaan pintamaan ylimmästä, noin 5 cm kerroksesta ja suhteellisen pieniltä näytteenottoaloilta, näytetulosten perusteella ei voida arvioida luotettavasti maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden kokonaismäärää. Jos paloharjoitusalueutta kuitenkin tarkastellaan kolmena sisäkkäisenä, ympyränmuotoisena alueena, joiden säteet ovat 15 m (harjoituskenttä), 50 m ja 100 m, ja joilla maaperän (ominaispaino 1 500 kg/m³) keskimääräinen PFAS-pitoisuus puolen metrin syvyyteen vastaa pintamaasta eri etäisyyksillä mitattuja pitoisuuksia, saadaan PFAS-yhdisteiden kokonaismääräksi alueen maaperässä 2,4 kg. Tästä paloharjoituskentällä oleva laskennallinen osuus on 61 % (1,5 kg). Huuhtoutumisen seurauksena PFAS-yhdisteiden määrä ja pitoisuudet paloharjoitusalueen maaperässä pienenevät pitkän ajan kuluessa, koska alueella ei enää käytetä PFAS-yhdisteitä sisältäviä vaahtonesteitä. Paloharjoitusalueelta pohjaveteen päätyvä PFAS-kuormitus voi kuitenkin jatkua vielä pitkään.

Koska PFAS-yhdisteitä on todettu maaperän ylimmässä, peittämättömässä pintakerroksessa, altistuminen niille suoran kontaktin kautta on mahdollista. Alueen käyttötarkoitus huomioiden mahdollinen suora altistuminen rajoittuu alueella työskenteleviin (paloharjoitustoiminta ja muu työperäinen oleskelu alueella) aikuisiin ihmisiin sekä siellä mahdollisesti vieraileviin eläimiin. Tästä syystä mahdollisen altis-

tuksen kesto on luonteeltaan lyhytaikaista ja epäsäännöllistä. Jos altistuminen arvioidaan laskennallisesti samoilla periaatteilla ja lähtötiedoilla kuin Joroisten paloharjoitusalueella (ks. luku 5.5.5) päivittäiseksi altistumiseksi vuositasolla paloharjoituskentän keskimääräisellä PFOS-pitoisuudella (1,7 mg/kg) laskettuna saadaan 0,34 ng/kg/d. Tämä alittaa selvästi EFSA:n terveysperusteiset enimmäissaantiarvot (TDI = 1,8 / 150 ng/kg/vrk) ja myös eurooppalaisten keskimääräisen tausta-altistuksen (1,3–21 ng/kg/d). Ihmisten suora altistuminen paloharjoitusalueen maaperässä oleville PFAS-yhdisteille ei siten ole merkittävää alueen nykyisessä käytössä.

Alueella mahdollisesti vierailevien nisäkkäiden ja lintujen altistumisesta aiheutuvaa riskiä voidaan arvioida suuntaa-antavasti Joroisten paloharjoitusalueella kerätyistä lieroista mitattujen PFAS-pitoisuuksien perusteella, koska PFAS-yhdisteiden kokonaismäärät ja pitoisuuksien suhteelliset osuudet (ml. PFOS) molemmilla alueilla ovat lähes identtiset (ks. luku 5.5.5). Jos myös kertyvyyden lieroihin alueella oletetaan vastaavan Joroisten tutkimustuloksia, välillisiä vaikutuksia ravintoketjussa maaperän PFAS-yhdisteille altistumisen seurauksena voidaan pitää vähäisinä. Myöskään mahdolliset haitat maaperäeliöstölle eivät ole todennäköisesti merkittäviä, koska maaperän PFAS-summapitoisuus alittaa PFOS:lle maaperäeliöitä koskevan toksisuusaineiston perusteella määritetyn vertailuarvon (HC5 = 3,2 mg/kg) jopa harjoituskentällä, jossa pitoisuudet ovat kertaluokkia muuta paloharjoitusaluetta suuremmat.

Merkittävin paloharjoitusalueen PFAS-yhdisteistä aiheutuva riski tehtyjen tutkimusten ja muiden aluetta koskevien tietojen perusteella liittyy alueen maaperästä liukenevien PFAS-yhdisteiden kulkeutumiseen vajoveden mukana tai suoraan suppalammen kautta pohjaveteen, ja edelleen harjoitusalueen pohjaveden virtaussuunnan alapuolella sijaitsevalle Lykynlammen vedenottamolle. Vedenoton turvaamista voidaan pitää alueella myös pohjaveden suojelun ensisijaisena tavoitteena, koska PFAS-yhdisteitä on kulkeutunut pohjavedessä laajalle alueelle jo kymmenien vuosien ajan eikä ympäristössä pysyvien perfluorattujen yhdisteiden leviämistä voi enää käytännössä kokonaan estää. Tästä syystä riskinarvioinnin keskeisenä lähtökohtana on määrittää, voivatko PFAS-yhdisteiden pitoisuudet vedenottamalla nousta talousvedelle asetettujen laatuvaatimusten kannalta haitalliselle tasolle. Koska Suomessa ei ole toistaiseksi annettu yleisiä laatuvaatimuksia PFAS-yhdisteiden pitoisuuksille talousvedessä, enimmäispitoisuuksien määrittely kuuluu ensisijaisesti vesilaitoksen tehtäviin. Kulkeutumisriskin arvioinnissa voidaan kuitenkin käyttää teoreettisena lähtökohtana esimerkiksi luvussa 5.3 esitetyjä vertailuarvoja yksittäiselle PFAS-yhdisteelle (100 ng/l) ja PFAS-summapitoisuudelle (500 ng/l). Jos näitä arvoja verrataan paloharjoitusalueelta mitattuihin enimmäispitoisuuksiin (ILP71), tulisi PFAS-summapitoisuuden (vajaa 2 900 ng/l) vähentyä vajaan kahden kilometrin kulkeutumismatkalla (etäisyys vedenottamon nykyisin käytössä olevaan kaivoon) vain kuudesosaan. PFOS:n osalta tarvittava pitoisuuden vähentymiskerroin olisi puolestaan noin 0,04.

Konservatiivinen pitoisuuden vähentymiskerroin (AF_{gw}) haitta-ainepluumin keskilinjalla, kun päästölähde oletetaan pysyväksi ja biohajoamista ei oteta huomioon, voidaan arvioida laskennallisesti seuraavasti (Ympäristöministeriö 2014):

$$AF_{gw} = \operatorname{erf}\left[\frac{W_{gw}}{4\sqrt{\alpha_y}x}\right] \operatorname{erf}\left[\frac{d_{mix}}{2\sqrt{\alpha_z}x}\right]$$

jossa

W_{gw} = päästölähteen leveys kohtisuoraan pohjaveden virtaussuuntaan nähden (haitta-ainepluumin leveys, m)

d_{mix} = sekoittumiskerroksen paksuus pohjavedessä (m)

x = etäisyys päästölähteen reunasta tarkastelupisteeseen (m)

α_x = dispersiokerroin pohjaveden virtaussuunnassa (m) ja

α_z = dispersiokerroin pohjaveden virtauksen pystysuunnassa (m)

Jos kaavassa tarvittavat lähtötiedot arvioidaan kohdetutkimusten perusteella ($W_{gw} = 50$ m, $d_{mix} = 10$ m ja $x = 1\,900$ m) ja dispersiokertoimiksi valitaan tyypilliset oletusarvot kirjallisuudesta ($\alpha_x = 0,1 \cdot x$ ja $\alpha_z = 0,01$ m), laskennalliseksi pitoisuuden vähentymiskertoimeksi saadaan 0,066. Tämän perusteella lähinnä PFOS voisi teoriassa päätyä vedenottamolle vertailuarvon (100 ng/l) ylittävänä pitoisuutena ($2\,500 \text{ ng/l} \cdot 0,066 = 165 \text{ ng/l}$). Koska vedenottamon raakavesi ($1\,500 \text{ m}^3/\text{vrk}$) pumpataan kairoista, jotka keräävät vettä myös muista suunnista kuin paloharjoitusalueelta tulevasta pohjavesivirtauksesta, vertailuarvojen ylittyminen vedenottamon jakamassa vedessä ei ole kuitenkaan todennäköistä. Laskennallinen pitoisuuden vähentymiskerroin tulee selvästi pienemmäksi, jos vedenottamon pumpausmäärä ($1\,500 \text{ m}^3/\text{vrk}$) suhteutetaan paloharjoitusalueella muodostuvaan pohjaveden määrään. Esimerkiksi, jos paloharjoitusalueella (oletuksena ympyrän muotoinen alue, jonka säde 100 m) oletetaan muodostuvan pohjavettä noin 50 % sadannasta (700 mm/a), PFAS-yhdisteitä sisältävää pohjavettä voisi muodostua vuodessa noin 30 m^3 . Siten esimerkiksi PFOS:n laskennallinen enimmäispitoisuus vedenottamolla olisi 50 ng/l ($2\,500 \text{ ng/l} \cdot 30 / 1\,500$), vaikka kaikki paloharjoitusalueella muodostuva pohjavesi päätyisi vedenottamolle ja sen keskimääräinen PFOS-pitoisuus vastaisi näytepisteestä ILP71 mitattua enimmäispitoisuutta. Koska keskimääräinen PFAS-pitoisuus paloharjoitusalueella muodostuvassa pohjavedessä on todellisuudessa pienempi kuin pohjavedestä mitattu näytepistekohtainen enimmäispitoisuus, myös pitoisuus vedenottamolla jäänee selvästi tätä pienemmäksi. Lisäksi PFAS-pitoisuudet pohjavedessä paloharjoitusalueella todennäköisemmin vähenevät kuin kasvavat, koska sammutusvaahtojen käyttö alueella on lopetettu jo vuodesta 2012 alkaen.

Vähentymiskertoimia PFAS-pitoisuuksille voidaan arvioida myös näytepistekohtaisten pitoisuusmittausten perusteella. Esimerkiksi PFAS-summapitoisuuksien perusteella lasketut vähentymiskertoimet paloharjoitusalueella olevien havaintoputkien ILP71 ja FCG2 ja noin kilometrin etäisyydellä, pohjaveden oletetulla päävirtausreitillä olevan havaintoputken LP65 näytetietojen perusteella olivat luokkaa 0,002–0,005. Edellä esitetyllä kaavalla ja aiemmin käytetyillä lähtötiedoilla laskettuna pitoisuuden vähentymiskertoimeksi näiden pisteiden välillä ($x = 1\,000$ m) saadaan ainoastaan 0,14, mikä tukee osaltaan oletusta laskennallisen arvion konservatiivisuudesta. Toisaalta mittaustulosten tulkinta ei ole täysin yksiselitteistä, koska mittauksiin perustuvat pitoisuusvähennämät vaihtelivat yhdistekohtaisesti jopa useita kertaluokkia.

Yksi selittävä tekijä mittaustulosten vaihtelussa, näytteenotosta aiheutuvan epävarmuuden, eri PFAS-yhdisteiden erilaisten kulkeutumisominaisuuksien sekä johdannaisyhdisteiden mahdollisen hajoamisen lisäksi voi olla se, että pohjaveden havaintoputket sijaitsevat laajalla alueella, jolla saattaa olla paloharjoitusalueen lisäksi muita päästölähteitä. Koska PFAS-pitoisuudet monissa harjoitusalueesta kauempana olevissa näytepisteissä olivat lisäksi pieniä, mitattujen pitoisuuksien ei voida varmuudella todeta olevan peräisin paloharjoitusalueelta. Tästä syystä pitoisuusmittausten tuloksia pyrittiin tulkitsemaan myös huomioimalla PFAS-yhdisteiden kulkeutumisen ajallinen ulottuvuus.

Pohjaveden virtausnopeus alueella voidaan arvioida suuntaa-antavasti pohjaveden havaintoputkien vesipintojen perusteella lasketun gradientin (I) ja maaperän vedenjohtavuuden (K) perusteella. Jos arvioissa käytetään oletetun pohjaveden päävirtausreitillä olevien havaintoputkien FCG2 ja LP65 mitattuja

vesipintoja ($I = 16,1 \text{ m} / 1\,200 \text{ m} = 0,013$), vedenjohtavuudeksi oletetaan $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ (hiekkä) ja maaperän teholliseksi huokoisuudeksi kyllästyneessä kerroksessa 0,25, pohjaveden virtausnopeudeksi saadaan 0,23–2,3 m/vrk. Jos virtausnopeus olisi samaa tasoa koko virtausreitillä, pohjaveden virtaus paloharjoitusalueelta havaintoputkelle LP65 (n. 1 000 m) kestäisi reilusta vuodesta noin 12 vuoteen ja vedenottamolle (etäisyys nykyisin käytössä olevaan kaivoon noin 1 900 m) vajaa kaksi kertaa pidempään. Lähempänä vedenottamoa virtausnopeus kuitenkin käytännössä kasvaa pumppauksen seurauksena, jolloin myös PFAS-yhdisteiden kulkeutuminen nopeutuu.

PFAS-yhdisteiden hidastunut kulkeutumisenopeus voidaan puolestaan määrittää jakamalla pohjaveden virtausnopeus pidätyiskertoimella (R), joka voidaan laskea kaavalla (Ympäristöministeriö 2014):

$$R_f = 1 + (K_d \times \frac{\rho_s}{n_e})$$

jossa

R_f = pidätyiskerroin (-)

K_d = maa-vesi -jakautumiskerroin (l/kg)

n_e = tehollinen huokoisuus kyllästyneessä kerroksessa (-)

ρ_s = maaperän tiheys (kg/l).

Jos kaavassa tarvittava K_d -arvo lasketaan PFOS:lle ja PFOA:lle käyttämällä kirjallisuudessa (ks. taulukko 2) esitettyjä K_{oc} -arvoja ($\log K_{oc_PFOS} = 2,5$ – $3,1$ ja $\log K_{oc_PFOA} = 1,31$ – $2,35$) ja olettamalla maaperän orgaanisen hiilen pitoisuudeksi 0,1 % (tyypillinen oletusarvo kyllästyneessä vyöhykkeessä; $K_d = K_{oc} \cdot 0,001$), saadaan vaihteluväliksi pidätyiskertoimelle PFOS:lla 2,8–8,3 ja PFOA:lla 1,1–2,3. Siten PFOS:n teoreettinen kulkeutuminen paloharjoitusalueelta näytepisteeseen LP65, kun dispersiota ei oteta huomioon, kestäisi 3–98 vuotta. PFOA:lla vastaava kulkeutumisaika olisi 1–27 vuotta. Mittauksiin perustuvilla kirjallisuusarvoilla ($K_{d_PFOS} = 0,1$ – 95 l/kg ja $K_{d_PFOA} = 0$ – $3,4$, taulukko 2) laskettuna vastaavat kulkeutumisaikat näytepisteelle LP65 olisivat PFOS:lla 2–7900 vuotta ja PFOA:lla 1–79 vuotta. Koska sammutusvaahtojen käyttö paloharjoitusalueella on alkanut vuonna 1983, todellinen kulkeutumisaika mittausajankohdat huomioiden on ollut korkeintaan 34 vuotta. Jos PFAS-yhdisteiden kulkeutumisenopeus alueella on lähempänä laskennallisen vaihteluvälin ala- kuin ylärajaa, jopa kauimmaisissa näytepisteissä todetut PFAS-pitoisuudet voivat olla peräisin paloharjoitusalueelta. Toisaalta, jos pohjaveden todellinen virtausnopeus ja/tai PFAS-yhdisteiden pidätyminen on edes laskennallisen vaihteluvälin puolivälissä, ainakaan PFOS:n ja muiden heikommin kulkeutuvien yhdisteiden mitatut pitoisuudet kaikissa näytepisteistä eivät voi olla lähtöisin paloharjoitusalueelta.

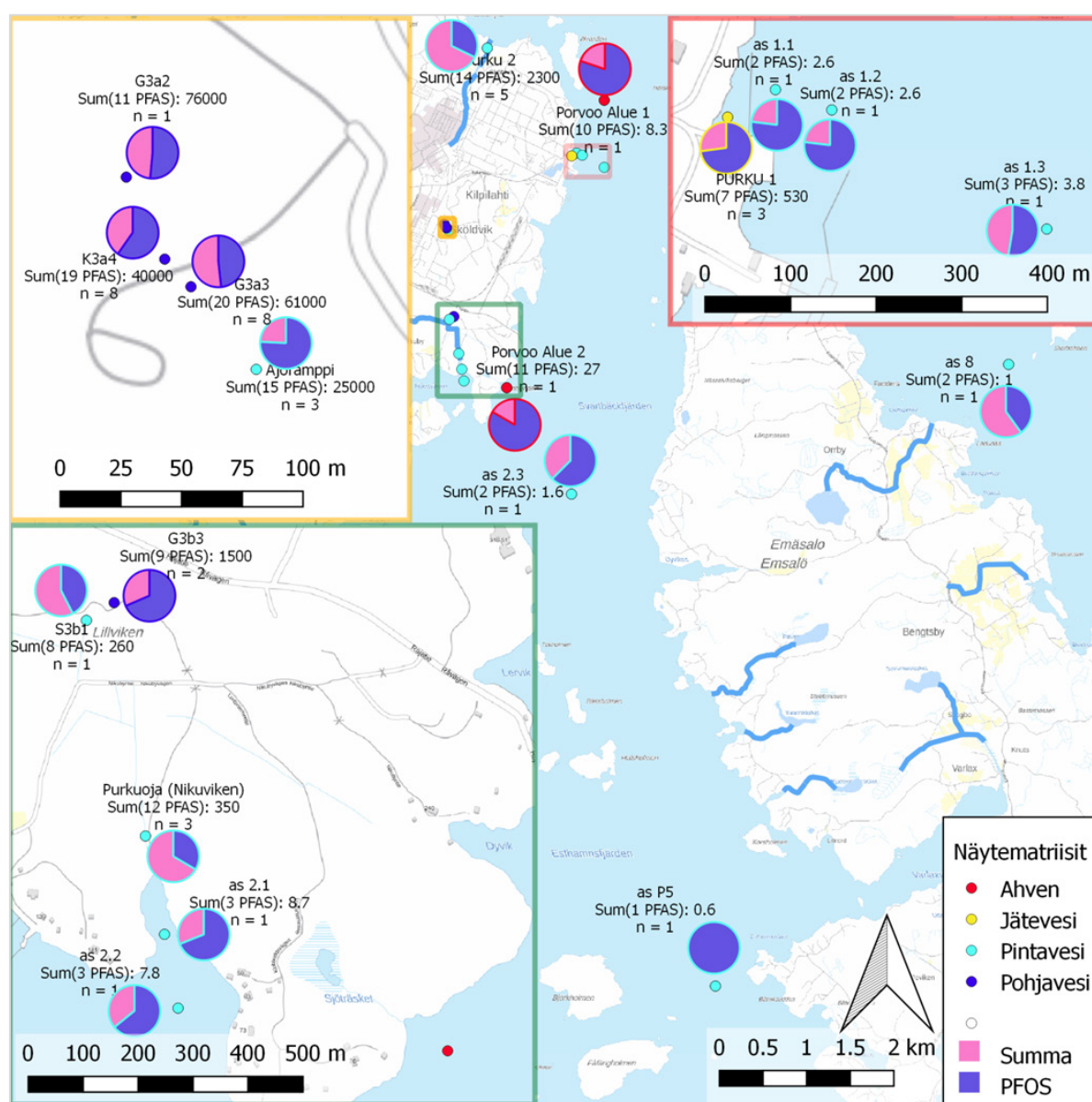
Vaikka tehdyt pitoisuusmittaukset ja yksinkertaiset laskelmat viittaavat siihen, että PFAS-yhdisteet eivät todennäköisesti päädy vedenottamolle vedenkäytön kannalta haitallisina määrinä, pieniä paloharjoitusalueelta peräisin olevia pitoisuuksia vedenottamon kaivoissa oletettavasti esiintyy tai tulee esiintymään vähintään herkästi kulkeutuvien PFAS-yhdisteiden osalta. Koska jaettavalle talousvedelle asetetut laatuvaatimukset PFAS-yhdisteille voivat lisäksi olla esitettyjä vertailuarvoja tiukempia tai kiristyä tulevaisuudessa, tämän selvityksen perusteella ei voida arvioida luotettavasti vedenottamon toiminnalle pitkän ajan kuluessa aiheutuvaa riskiä taikka mahdollisten riskinhallintatoimien tarvetta ja mahdollisuuksia. Tästä syystä Lykynlammen pohjavesialueelle ollaan laatimassa Aalto yliopistossa virtaus- ja kulkeutumismallia, jolla pohjaveden PFAS-esiintymän käyttäytymistä ja paloharjoitusalueesta aiheutuvaa riskiä vedenotolle voidaan tarkemmin selvittää.

5.7 Porvoo

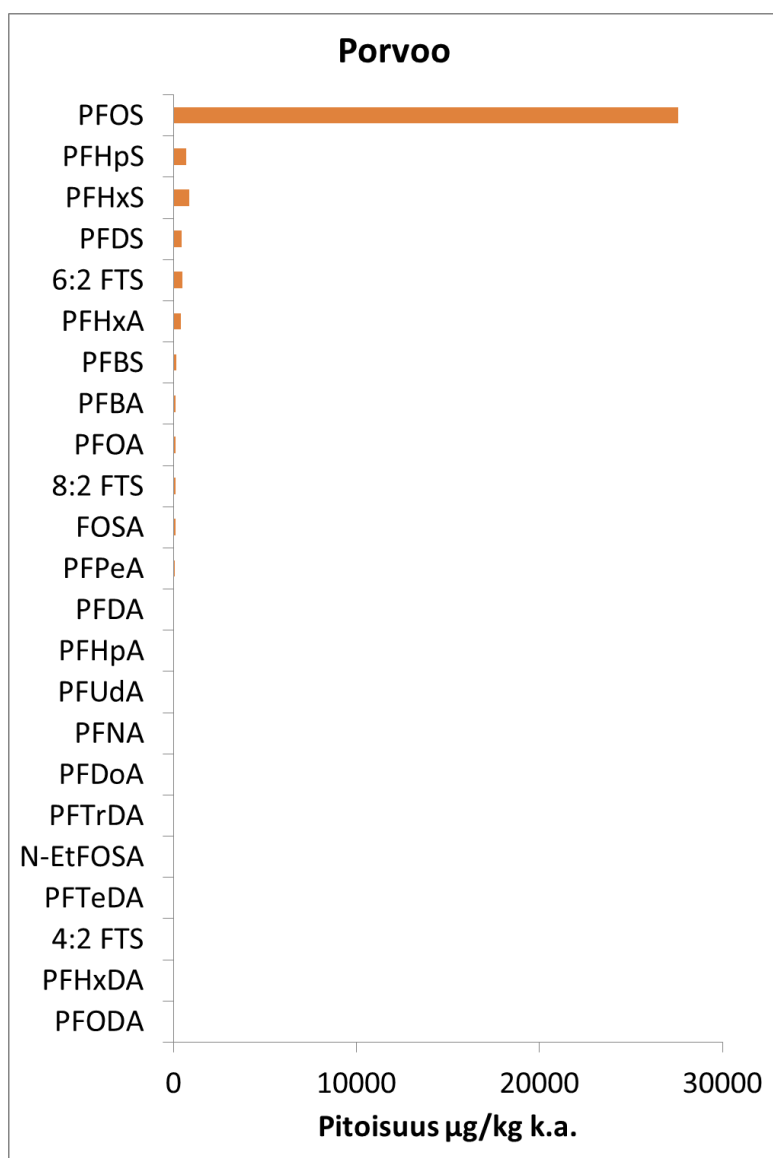
Yhteenveto Porvoon tuloksista on esitetty kuvassa 45.

5.7.1 Maaperä

Porvoon entiseltä paloharjoitusalueelta ennen alueella toteutettua maaperän kunnostusta otetusta maa-näytteestä todettiin kaikkia tutkittuja yhdisteitä, paitsi perfluorioktadekaanihappoa (PFODA; kuva 46). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli 32 mg/kg, josta PFOS:n osuus oli 87 % (28 mg/kg). PFOS:n jälkeen suurimpina pitoisuuksina näytteessä todettiin perfluoriheptaanisulfonihappoa (PFHpS; 1,1 mg/kg), perfluoriheksaanisulfonihappoa (PFHxS; 0,88 mg/kg), 6:2 fluoritelomeerisulfonihappoa (6:2 FTS; 0,48 mg/kg) sekä perfluoridekaanisulfonihappoa (PFDS; 0,43 mg/kg).



Kuva 45. Porvoon tutkimuskohteessa todettujen PFAS-yhdisteiden summapitoisuuksien keskiarvot (ng/l) sekä näytteiden ja niistä analysoidun PFAS-yhdisteiden lukumäärät näytepisteittäin. Lisäksi ympyräkaavioissa on esitetty PFOS:n osuus mitatusta summapitoisuudesta (summapitoisuuden laskenta poikkeaa muista tutkimuskohteista, koska eri näytekiirroksilla otetuista näytteistä on määritetty osin eri yhdisteistä). Taustakartat: Maanmittauslaitos.



Kuva 46. Porvoon entisen paloharjoitusalueen pintamaasta todetut PFAS-yhdisteet.

Koska käytössä ei ollut tarkempaa tietoa alueen maaperän PFAS-pitoisuuksista, PFAS-esiintymän laajuutta entisellä paloharjoitusalueella nykyisessä tilanteessa voidaan arvioida vain suuntaa-antavasti vesinäytteiden kautta (luku 5.7.2). Entisen paloharjoitusalueen maaperäkunnostuksen yhteydessä alueelta poistettiin kuitenkin noin 6 000 t haitta-ainepitoisia tai pohjatäyttöihin soveltumattomia maa-aineksia, joissa PFOS:a oli näytteenottoon perustuen arviolta noin 60 kg.

5.7.2 Pinta- ja pohjavesi entisen paloharjoitusalueen valuma-alueella

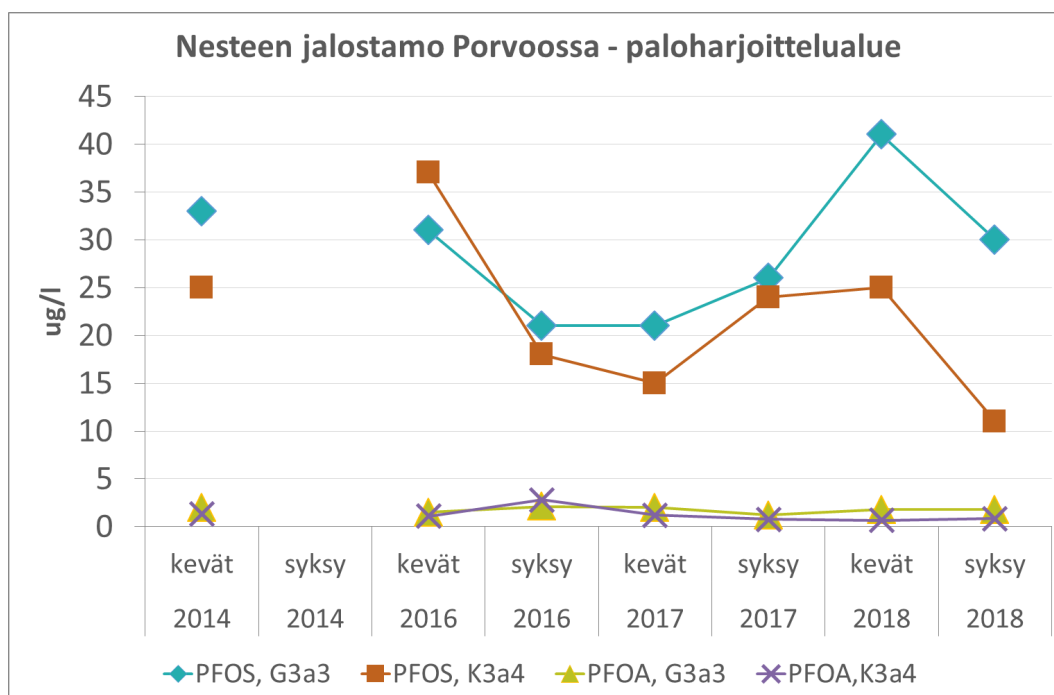
Porvoon entisen paloharjoitusalueen valuma-alueella suurimmat PFAS-pitoisuudet todettiin merivesitunnelin altaaseen johtavan ajorampin näytepisteestä sekä tämän vieressä, samalla ruhjevyöhykkeellä, sijaitsevista pohjaveden havaintoputkista (G3a2, G3a3, K3a4) otetuissa vesinäytteissä. Näytepisteet sijaitsevat noin 100 metriä paloharjoitusalueesta lounaaseen–etelään pinta-/pohjavesien virtaussuunnan alapuolella. Ajorampin näytepisteessä PFAS-summapitoisuus kahdella näytteenottokierroksella oli 15 000 ng/l (näytteenotto 5.9.2016; kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvo) ja 45 000 ng/l (näytteenotto 7.9.2016), joista PFOS:n osuus eri näytteenottokierroksilla oli 50 % ja 93 %. Havaintoputkista G3a2,

G3a3 ja K3a4 otettujen vesinäytteiden PFAS-summapitoisuus seitsemällä, keväisin ja syksyin toteutulla, näytteenottokierroksella (21.5.2014, 29.4.2016 ja 5.9.2016, 17.5.2017, 12.9.2017, 21.5.2018, 8.10.2018) vaihteli välillä 23 000 ng/l – 76 000 ng/l (putkesta G3a2 vain yksi näyte 21.5.2014). PFOS:n osuus mitatuista summapitoisuuksista näissä näytteissä oli 40–76 %. Seuraavaksi suurimpina pitoisuuksina kaikkien näytepisteiden vesinäytteissä todettiin PFHxS:a, PFBS:a, PFPeA:a, PFHxA:a, PFOA:a ja 6:2 FTS:a. Yksittäisten yhdisteiden suhteelliset osuudet vaihtelivat jonkin verran eri näytteenottokierroksilla näytepisteittäin, ja pitoisuudet olivat pääsääntöisesti suuremmat kevätnäytteenotossa. Lisäksi on syytä huomioda, että eri näytteenottokierroksilla oli määritetty osin eri yhdisteitä.

Vaikka ajorampin näytteet on määritelty pintavesinäytteiksi ja havaintoputket (G3 ja K3) on eroteltu siiviläosiensa sijainnin perusteella maa- ja kalliopohjavesiputkiksi (G = maa; K = kallio), edustavat kaikki näytepisteet oletettavasti samaa ruhevyöhykkeellä virtaavaa valumavettä. Tämän voi päätellä myös pitoisuusmittausten tuloksista, jotka olivat samalla tasolla kaikissa näytepisteissä ja näytteenottokierroksilla.

Paloharjoitusalueella vuonna 2016 toteutetun maaperäkunnostuksen ja alueen rakentamisen vaikutusta valumavesien PFAS-pitoisuuksiin ei voida tehtyjen pitoisuusmittausten perusteella osoittaa, sillä pitoisuuksissa ei todettu merkittäviä muutoksia eri vuosina samaan vuodenaikaan toteutettujen näytteenottokierrosten välillä (kuva 47). Koska pohjaveden näytepisteet sijaitsevat suhteellisen lähellä paloharjoitusaluetta sen virtaussuunnan alapuolella, ja valumavesien virtausnopeus ruhevyöhykkeessä ja maaperän louhetäytöissä voi olla huomattavan suurta, pitoisuusmuutosten olisi voinut olettaa näkyvän mittaustuloksissa ainakin vuoden 2018 näytteenottokierroksilla. Asian varmistaminen edellyttää seuran jatkamista.

Valuma-alueetarkastelujen perusteella paloharjoitusalueella muodostuvat pinta- ja pohjavedet virtaavat etelään ja purkautuvat reilun kilometrin päässä Nikuvikenin ojan kautta Nikuvikenin lahteen. Kallioruheissa virtaava pohjavesi voi purkautua myös suoraan mereen päätyvien ruheiden kautta. Nikuvikenin ojan purkupisteestä otetuissa vesinäytteissä PFAS-summapitoisuudet olivat vuoden 2016 näytteenottokierroksilla (5.9.2016 ja 7.9.2016) 230 ng/l ja 4.7.2017 otetussa näytteessä 540 ng/l.



Kuva 47. Pohjavesinäytteiden PFOS- ja PFOA-pitoisuudet [µg/l] paloharjoitusalueen valuma-alueen näytepisteissä G3a3 ja K3a4.

PFOS:n osuus näytteiden summapitoisuuksista oli 34–35 %. Myös muut näytteissä seuraavaksi suurimpina pitoisuuksina todetut yhdisteet olivat pääosin samoja kuin ylävirran puolella (esim. Ajoramppi sekä G3a2, G3a3 ja K3a4) otetuissa näytteissä. Nikuvikenin ojan alkupäässä, noin 400 m ojan purkukohdasta pohjoiseen, samalla virtausreitillä olevassa näytepisteissä S3b1 (pintavesi) ja G3b3 (pohjavesi) PFAS-summapitoisuudet olivat 260 ng/l (S3b1) ja 1 500 ng/l (G3b3). PFOS:n osuus näytteiden summapitoisuuksista oli 42–69 %. Siten pitoisuusmittaukset vahvistavat osittain valuma-alue-tarkasteluun perustuvaa käsitystä valumavesien virtausreiteistä ja purkautumisesta.

Vertaamalla näytepisteiden yläpuolisten valuma-alueiden pinta-aloja keskenään (0,13 km² ylävirran näytepisteet, ja 1,71 km² Nikuvikenin ojan purkupiste), voidaan määrittää teoreettinen sekoittumissuhde (0,07), jonka mukaan PFAS-pitoisuuksien tulisi vähentyä näytepisteiden välillä, mikäli kaikki alueella muodostuvat valumavedet purkautuisivat samojen pisteiden kautta. Vertaamalla Nikuvikenin ojan PFAS-summapitoisuuksia ylävirran näytepisteiden pitoisuuksiin samoilla näytteenottokierroksilla (esim. 5.9.2016 ja 7.9.2016), voidaan todeta, että pitoisuuksien todellinen vähentyminen on ollut lähes kerta-luokkaa suurempaa kuin valuma-alueiden pinta-alojen kautta lasketulla sekoittumissuhteella arvioituna. Tämä tukee käsitystä siitä, että merkittävä osa paloharjoitusalueella muodostuvista valumavesistä ei purkaudu Nikuvikenin lahteen, vaan esimerkiksi sen ylävirran puolella olevaan merivesitunneliin tai kallioruhjeita pitkin suoraan mereen. Vastaava johtopäätös voidaan tehdä alueella aiemmin tehtyjen selvitysten perusteella. Esimerkiksi alueen suojaus suunnitelman mukaan paloharjoitusalueen valuma-alueella, jonka pääasiallinen purkupiste on Nikuvikenin oja, muodostuva keskimääräinen kokonaisvalunta (vuosien 2000–2008 tietoihin perustuen) on noin 980 000 m³/a (WSP 2011). Kun Nikuvikenin ojan virtaamaa seurattiin vuonna 1992 tapahtuneen styreenivuodon jälkeen, sen kokonaisvirtaamaksi vuonna 1993 määritettiin noin 160 000 m³. Jos ojan nykyinen virtaama olisi edelleen samaa tasoa, purkautuisi ojan kautta vain noin 15 % valuma-alueen vesistä. Tämä vastaa suuruusluokaltaan pitoisuusmitausten perusteella tehtyä arvioita.

5.7.3 Purkupisteiden vedet

Kilpilahden tehdasalueella muodostuu suuri määrä jätevesiä sekä pinta- ja pohjavesiä myös entisen paloharjoitusalueen ulkopuolisilla valuma-alueilla. Pääosa tehdasalueen toiminnoissa syntyvistä jätevesistä johdetaan jätevedenpuhdistamolle, josta puhdistettu jätevesi johdetaan mereen purkukohdasta 1. Mereen johdettavan puhdistetun jäteveden määrä mittausten perusteella on noin 5 Mm³/a. Kartanonlahden puron eli purkukohdan 2 kautta mereen johdettavien hulevesien ja mm. tehdasalueen pohjoisosan valumavesien määrä on noin 2 Mm³/a. Merivesitunnelissa purkupisteen 3 kautta mereen johdettava vesimäärä on puolestaan ollut noin 1 100 Mm³/a.

Purkupisteistä 1 ja 2 otettujen vesinäytteiden keskimääräinen 15 yhdisteen (ks. luku 4.1.) PFAS-summapitoisuus viiden näytekierron (7.6.2018, 2.8.2018, 8.8.2018, 25.10.2018 ja 28.11.2018) perusteella oli 180 ng/l (Purku 1) ja 1 800 ng/l (Purku 2). Näistä PFOS:n osuus näytepisteessä Purku 1 vaihteli välillä 18–76 % ja pisteessä Purku 2 välillä 54–69 %. Näytepisteessä Purku 2 seuraavaksi suurimpana pitoisuuksina todettiin kaikissa näytteissä PFHxS:a, jonka keskimääräinen osuus summapitoisuudesta oli 12 %. Muiden yhdisteiden pitoisuusosuudet olivat monta kertaa pienempiä. Näytepisteen Purku 1 näytteissä PFHxS:n keskimääräinen osuus oli samaa tasoa kuin pisteessä Purku 2 (14 %), mutta muiden yhdisteiden suhteelliset osuudet vaihtelivat näytekohtaisesti ja olivat osin samaa tasoa tai suurempia kuin PFHxS:n pitoisuudet. PFPeA:n pitoisuus yhdessä purkupisteen 1 näytteessä oli jopa saman näytteen PFOS-pitoisuutta suurempi.

Merivesitunnelin purkupisteestä (Purku 3) otetun kolmen vesinäytteen (27.9.2018, 20.11.2018 ja 17.12.2018) PFAS-pitoisuus oli 3,1 ng/l, joka koostui kokonaan PFOS:sta. PFOS:n lisäksi näytteistä oli kuitenkin määritetty vain PFOA:n, 6:2 FTS:n ja FOSA:n pitoisuudet.

Purkupisteiden keskimääräisten PFAS-pitoisuuksien ja virtaamien perusteella lasketut PFAS-päästöt mereen on esitetty taulukossa 9. Purkupisteiden 2 ja 3 kautta mereen päätyvä PFAS-kuormitus

Taulukko 9. Kilpilahden teollisuusalueen keskimääräiset PFAS-päästöt mereen purkupisteiden kautta.

Purkupiste	Virtaama (Mm ³ /a)	PFAS-pitoisuus (ng/l)	PFAS-päästö (kg/a)
Purku 1 (jäteveden puhdistamo)	5	180	0,92
Purku 2 (Kartanonlahti)	2	1 800	3,6
Purku 3 (merivesitunneli)	1 100	3,1	3,4 (vain PFOS)
Nikuvikenin oja	0,16	390	0,06

on noin 3,5 kg/a, ja purkupisteen 1 kautta vajaa kilogramma vuodessa. Jos Nikuvikenin ojan kautta mereen päätyvä PFAS-kuormitus lasketaan ojanäytepisteen kolmen näytteen keskimääräisen PFAS-summapitoisuuden (390 ng/l) ja vuonna 1993 mitatun virtaaman (160 000 m³/a) perusteella, saadaan PFAS-päästökseksi Nikuvikeniin noin 0,06 kg/a. Kuormitusarvioiden perusteella merkittävin PFAS-kuormitus mereen aiheutuu siten tehdasalueen varsinaisten purkupisteiden kautta.

Tehdasalueen purkupisteiden kautta mereen päätyvien PFAS-yhdisteiden alkuperästä ei ole tarkkaa tietoa. Niissä tehdasalueen toiminnoissa, joissa syntyy puhdistamolle johdettavia jätevesiä, ei Neste Oyj:ltä saatujen tietojen mukaan käytetä PFAS-yhdisteitä. Purkupisteen 1 kautta mereen johdettavien vesien PFAS-yhdisteet voivat siten olla peräisin esimerkiksi puhdistamolle johdettavista saniteettivesistä sekä hule- ja viemäriveresistä. Teoriassa myös tehtaan prosessivesiin voi päästää PFAS-yhdisteitä tunnistamattomista lähteistä. PFAS-yhdisteiden suhteellisten osuuksien huomattavat vaihtelut eri näytekierroksilla viittaavat kuitenkin siihen, että jäteveden PFAS-pitoisuudet eivät ole peräisin yksittäisestä, vaan useammasta päästölähteestä. Vuosina 2009–2010 COHIBA-hankkeen yhteydessä (Perkola ja Sainio 2013) purkupisteen 1 vedessä todettiin PFOS:a 320–1 300 ng/l (kuuden näytteen keskiarvo 880 ng/l). Puhdistamon PFOS-kuormitus mereen virtaamalla 564 m³/h arvioituna oli siten 4,3 kg/a eli noin kymmenkertainen nykyiseen kuormitusarvioon verrattuna. Selvästi nykyistä korkeammat PFOS-pitoisuudet vuosien 2009–2010 tutkimuksissa ovat voineet johtua mm. PFAS-yhdisteitä sisältävien sammutusnesteiden käytöstä suojavaahdotuksissa prosessilaitosten korjaustöiden aikana.

Purkupisteen 2 kautta Kartanonlahteen johdettavien vesien keskimääräinen PFAS-summapitoisuus oli kertaluokkaa suurempi kuin jätevedenpuhdistamon purkuvesissä ja noin viisinkertainen Nikuvikenin lahteen purkautuvien, entisen paloharjoitusalueen, valumavesien PFAS-summapitoisuuteen verrattuna. Koska purkupisteen 2 vesinäytteissä PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet ovat pääosin samaa suuruusluokkaa kuin entisen paloharjoitusalueen valumavesissä, ja sen kautta virtaa merkittävä osuus tehdasalueen pohjoisosan (jalostamo ja säiliöalue) valumavesistä, on todennäköistä, että myös purkupisteen 2 vesinäytteissä todetut PFAS-yhdisteet ovat peräisin alueella käytetyistä sammutusvaahdoista. Yksi mahdollinen selitys vesinäytteiden korkeisiin PFAS-pitoisuuksiin on jalostamon varastoalueella vuonna 1989 tapahtunut säiliöpalo (isoheksaani), jonka sammutustöissä käytettiin onnettomuuden tutkintaselostuksen (Oikeusministeriö 1990) mukaan 260 m³ vahtonesteitä (kaikki silloisen Neste Oy:n Porvoon ja Naantalin varastossa olleet vaahdot täydennettynä muualta tuoduilla vaahdoilla). Vaikka käytetyistä vaahdoista ei ole saatavissa tarkempia tietoja, on oletettavaa, että vuonna 1989 isoheksaanipalon sammuttamiseen käytettiin kalvovaahdonesteitä, jotka sisälsivät sekä PFOS:a että muita PFAS-yhdisteitä. Esimerkiksi, jos käytettyjen vaahdonesteiden koostumuksen oletetaan vastanneen Puolustushallinnon rakennuslaitoksen tutkimia, Upinniemen varuskunnan varastossa olleita vanhoja vaahtoja (Sthamex F-15 ja vanha proteiinivaahto, jonka kauppanimi ei ollut tiedossa), joissa PFOS:a oli 5,5–7,7 g/l (Ryyänen ja Koponen 2017), voidaan säiliöpalon sammutuksen yhteydessä ympäristöön päässeän PFOS:n määräksi arvioida jopa 1 400–2 000 kg. Lisäksi purkupisteen 2 kautta mereen johdetaan myös mm. suljetun kaatopaikan suotovedet, jotka voivat sisältää PFAS-yhdisteitä.

Merivesitunnelin suuren virtaaman vuoksi purkupisteen 3 kautta mereen päätyvä laskennallinen PFOS-päästö on samaa suuruusluokkaa kuin purkupisteestä 2. Todellinen vuosikuormitus mereen purkupisteen 3 kautta ei kuitenkaan vastaa laskennallista päästöä, koska suurin osa merivesitunnelin vades-

tä on merestä takaisin tunneliin kierrätettyä jäähdytysvettä, ja PFAS-yhdisteitä tehdasalueen edustalla on todettu myös merivedessä (ks. luku 5.4.4). Merivesitunneliin virtaavien pinta- ja pohjavesien mukana esimerkiksi osa entisen paloharjoitusalueen PFAS-yhdisteistä kuitenkin oletettavasti päättyy mereen tunnelin purkupisteen kautta (ks. luku 5.4.2). Jos PFAS-päästö merivesitunneliin lasketaan merivesialtaan yläpuolisten näytepisteiden (ajoramppi sekä G3a3 ja K3a4) vesinäytteiden keskimääräisen PFAS-summapitoisuuden (48 000 ng/l) ja niiden yläpuolisella valuma-alueella (0,13 km²) muodostuvan valunnan perusteella (sadanta 650 mm/a, valuntakerroin 0,5), saadaan paloharjoitusalueelta merivesitunneliin päätyväksi PFAS-yhdisteiden kokonaismääräksi 1,9 kg/a. Tästä PFOS:n osuus mittaustulosten perusteella olisi 1,2 kg/a, mikä vastaa noin kolmasosaa merivesitunnelin purkupisteen kautta mereen päätyvästä PFOS:n laskennallisesta kokonaispäästöstä. Vaikka valumavesien virtausreittejä ja purkupisteitä sekä näytteenottoa koskevan epävarmuuden vuoksi esitettyä kuormituslaskentaa voi pitää lähinnä suunta-antavana arviona, tukee se osaltaan käsitystä siitä, että entinen paloharjoitusalue voi olla merkittävä lähde merivesitunnelin kautta mereen päätyville PFAS-yhdisteille.

5.7.4 Merivesi

Meriveden PFAS-pitoisuuksia Kilpilahden tehdasalueen edustalla selvitettiin kuudesta näytepisteestä, jotka sijaitsivat Nikuvikenin lahdessa (näytepisteet 2.1 ja 2.2), jalostamon jätevedenpuhdistamon purkupisteen edustalla (näytepisteet 1.1–1.3) sekä Porvoon kaupungin Hermanninsaaren jätevedenpuhdistamon purkupisteen läheisyydessä (näytepiste 2.3). Lisäksi otettiin vertailunäytteet Porvoon yhteistarkkailun näyteasemilta P5 ja 8, jotka sijaitsevat kauempana tehdasalueesta. Näytteenotto toteutettiin 29.9.2016 Kymijoen vesi- ja ympäristö ry:n toimesta. Näytteet otettiin Limos-näytteenottimella metrin syvyydeltä. Näytteet analysoi Ramboll Analytics.

Määrittämissä ylittävissä pitoisuuksina kaikissa kahdeksassa merivesinäytteessä todettiin vain PFOS:a, jonka pitoisuudet olivat suurimmat Nikuvikenin lahdelta otetuissa näytteissä (5–6 ng/l). Samoissa näytteissä todettiin myös PFHxS:a (2 ng/l) ja PFOA:a (0,7–0,8 ng/l). Jäteveden puhdistamon purkupisteen edustalta otetuissa vesinäytteissä todettiin PFOS:a (2 ng/l) ja PFOA:a (0,6–0,8 ng/l) sekä yhdessä näytteessä PFHpA:a (1 ng/l). Porvoon kaupungin Hermanninsaaren jäteveden puhdistamon purkupuikkeen läheltä otetussa näytteessä todettiin PFOS:a (1 ng/l) ja PFOA:a (0,6 ng/l), ja näytepisteissä P5 ja 8 ainoastaan PFOS:a (0,4–0,6 ng/l).

Näytetulosten perusteella Kilpilahden tehdasalueen vaikutus näkyy ainakin Svartbäckinselällä kohonneina meriveden PFAS-pitoisuuksina. Pitoisuudet olivat suurimmat Nikuvikenin lahden vesinäytteissä, vaikka edellä esitettyjen päästölaskentojen perusteella PFAS-yhdisteiden kokonaiskuormitus mereen Nikuvikenin ojan kautta on selvästi pienempi kuin tehdasalueen varsinaisten purkupisteiden kautta. Tähän voi olla monia syitä, joita käytössä olevan tutkimusaineiston perusteella ei voida luotettavasti osoittaa.

Vesistöön johdettavien jätevesien ja sinne luontaisesti purkautuvien pinta- ja pohjavesien leviämiseen ja sekoittumiseen vaikuttavat merkittävästi paikalliset virtausolosuhteet. Kilpilahden tehdasalueelta mereen johdettavien puhdistettujen jätevesien leviäminen tapahtuu avovesiaikana tehtyjen mittausten mukaan ylimmässä, noin 1,5–2 metrin kerroksessa (WSP 2011). Tehdyissä mittauksissa puhdistetut jätevedet sekoittuivat meriveteen asteittain noin 50–500 metrin säteellä purkupuikkeen, vuodenaikasta ja alueella vallinneista virtausolosuhteista riippuen. Yli 200 metrin säteellä purkupuikkeen edustasta jäteveden vaikutusta ei enää todettu mittauksin itä- ja etelä-suunnissa, mutta pohjoissuunnassa vaikutus näkyi kapeana rannansuuntaisena vyöhykkeenä 500 metrin päähän purkupuikosta. Svartbäckinselällä, jätevedenpuhdistamon purkupisteen edustalla meriveden PFOS-pitoisuuksissa ei kuitenkaan todettu eroa 50 m ja 400 m etäisyydellä purkupisteestä olevien näytepisteiden vesinäytteissä. Tämä voi johtua siitä, että samalle merialueelle, noin kilometri jätevedenpuhdistamon purkupisteestä etelään, purkautuvat myös merivesitunnelin vedet, joiden määrä ylittää puhdistamon kautta johdetun vesimäärän yli 200-kertaisesti. Siten merivesitunnelin purkupisteen kautta johdetun veden PFAS-pitoisuudet ja purkuveden

sekoittuminen meriveteen säätelevät todennäköisesti meriveden PFAS-pitoisuuksia laaja-alaisesti koko tehdasalueen itäpuolisella merialueella. Merivesitunnelin kolmessa vesinäytteessä keksimääräinen PFOS-pitoisuus (3,1 ng/l) vastaa suuruusluokaltaan jätevedenpuhdistamon edustalta otettujen merivesinäytteiden PFOS-pitoisuutta (2 ng/l) vesinäytteiden vähäinen määrä ja näytteenoton epävarmuus huomioiden.

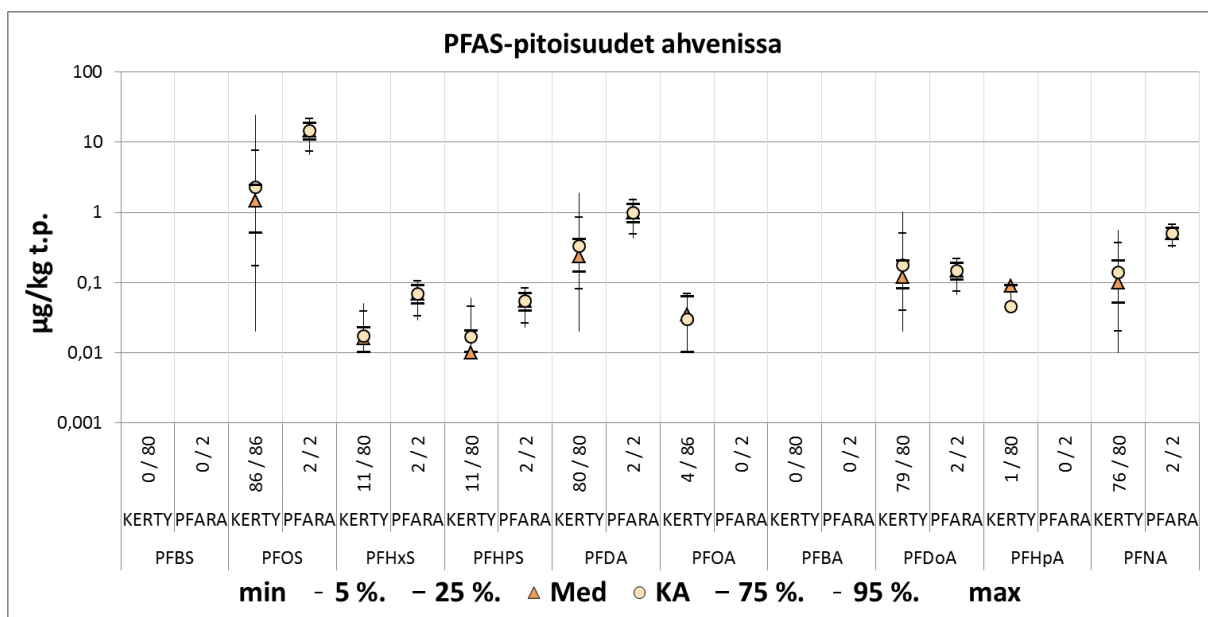
Nikuvikenin lahden merivesinäytteissä PFOS-pitoisuudet olivat noin 20 kertaa pienempiä kuin laskuojan vesinäytteissä keskimäärin eikä pitoisuuksissa ollut merkittävää eroa merenlahden kahden näytteen välillä. PFOS-pitoisuudet olivat kuitenkin yli kaksinkertaiset jätevedenpuhdistamon purkupisteen edustalta mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna ja noin kymmenkertaiset Porvoon yhteistarkkailun näyteasemilta mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna. Nikuvikenin lahden vesinäytteissä muita merialueelta otettuja vesinäytteitä korkeammat PFAS-pitoisuudet selittynevät osaltaan sillä, että merenlahdessa meriveden vaihtuvuus on hitaampaa kuin Svartbäckinselällä eikä ojan kautta purkautuvien, PFAS-yhdisteitä sisältävien valumavesien sekoittuminen meriveteen siten ole yhtä tehokasta. Lisäksi merivesitunnelin purkuvesien vaikutusalue ei oletettavasti ulotu merenlahteen asti ainakaan yhtä voimakkaana kuin lähempänä tunnelin purkupistettä. Koska Nikuvikenin lahden paikallisista virtausolosuhteista ja niiden vaihtelusta ei ole saatavilla tietoja ja käytössä oli vain kaksi merenlahdesta otettua vesinäytettä, laskuojan kautta aiheutuvan PFAS-kuormituksen vaikutusaluetta (sekoittumisvyöhyke) ei voida luotettavasti arvioida.

Kartanonlahden purkupisteen edustan merialueelta ei ollut saatavilla pitoisuusmäärittäyksiä tai tietoa virtausolosuhteista (mm. Mustijoen vaikutus), mistä syystä purkupisteen kautta johdettavien vesien vaikutusta meriveden PFAS-pitoisuuksiin ei voida osoittaa. Purkupisteen laskennallisen päästöarvion perusteella on kuitenkin todennäköistä, että meriveden PFAS-pitoisuudet ovat myös Kartanonlahdella selvästi korkeampia kuin esimerkiksi Porvoon merialueen yhteistarkkailussa olevilla näyteasemilla.

5.7.5 Kalat

Pitoisuusmittausten lisäksi Kilpilahden tehdasalueen PFAS-päästöjen vesistövaikutusten arvioimiseksi kahdelta näytteenottoalueelta pyydettiin ahventa ja vimpaa, joista tehtiin kolmen kalan poolinäytteet. Näytteenottoalue 1 sijaitsi Svartbäckinselällä reilut 3 km tehdasalueesta koilliseen ja näytteenottoalue 2 Svartbäckinselällä Nikuvikenin eteläpuolella. Molemmilta näytteenottoalueilta kalastetuissa ahvenissa PFAS-yhdisteitä todettiin selvästi enemmän kuin Suomen sisä- ja rannikkovesien ahvenissa keskimäärin (kuva 48). PFAS-pitoisuudet ahvenissa ylittivät selvästi myös Suomen merialueilta vuonna 2016, EU-kalat III -hankkeen yhteydessä pyydytyistä ahvenista (10 kokoomanäytettä) mitatut PFAS-pitoisuudet, joiden vaihteluväli 10 kokoomanäytteessä oli 2,7–5,1 µg/kg t.p. (Airaksinen ym. 2018). PFOS:n osuus näytteenottoalueen 1 ahvenista mitatusta PFAS-summapitoisuudesta (8,3 µg/kg t.p.) oli 80 % ja näytteenottoalueen 2 ahventen summapitoisuudesta (27 µg/kg t.p.) 83 %. Ahvenista mitattu PFOS-pitoisuus näytteenottoalueen 2 kalapoolissa (22 µg/kg t.p.) ylitti myös valtioneuvoston asetuksessa 1022/2006 eliöstölle (ahven/silakka) annetun ympäristölaatunormin (9,1 µg/kg t.p.). Näytteenottoalueen 1 ahvenissa (6,6 µg/kg t.p.) ja molempien alueiden vimpoina (8,5 µg/kg t.p.) PFOS:n ympäristölaatunormi sen sijaan alittui. PFOS:n jälkeen suurimpina pitoisuuksina molempien näytteenottoalueiden ahvennäytteissä todettiin PFDA:a (0,43–1,6 µg/kg t.p.) ja PFUDA:a (0,53–1,4 µg/kg t.p.).

Näytteenottoalueen 2 ahvenista mitatut keskimääräistä korkeammat PFAS-pitoisuudet johtuvat todennäköisesti suurelta osin tehdasalueen PFAS-päästöistä, koska myös meriveden pitoisuudet tehdasalueen edustalla ovat todetusti selvästi korkeampia kuin kauempana tehdasalueesta otetuissa vertailunäytteissä. Koska pitoisuudet olivat keskimääräistä korkeampia myös näytteenottoalueen 1 ahvenissa ja PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet molempien näytteenottoalueiden kaloissa vastasivat toisiaan, on mahdollista, että tehdasalueen PFAS-päästöt vaikuttavat kaloihin kertyviin pitoisuuksiin suhteellisen laajalla alueella. Toisaalta on syytä huomioida, että erityisesti näytteenottoalueen 1 kaloissa todetut PFAS-yhdisteet voivat on peräisin myös muista päästölähteistä. Esimerkiksi Porvoonjoesta, joka laskee



Kuva 48. Porvoon rannikolta pyydettyjen ahventen PFAS-pitoisuudet (PFARA) ja vertailu Suomen sisävesiltä ja rannikolta pyydettyjen ahventen (KERTY-rekisteri) pitoisuuksiin.

mereen Kilpilahden koillispuolella, vuonna 2017 otetuissa vesinäytteissä (n = 8) PFOS-pitoisuus oli 0,52–3,44 ng/l (keskiarvo 1,34 ng/l), minkä lisäksi Porvoonjoesta vuonna 2016 pyydytyissä ahvenissa PFOS-pitoisuus oli 13 µg/kg t.p. (KERTY-rekisteri). Koska Porvoonjoen vaikutusalue meriveden laadussa näkyy jopa Kilpilahden asti, joen mukana mereen päätyvä PFAS-kuormitus voi vaikuttaa ainakin Svartbäckinselän koillisosasta pyydettyjen ahventen PFAS-pitoisuuksiin.

Suomessa sisä- ja rannikkovesien seurantaan käytetään ahventa ja tyypillisesti kymmenen kalan pooleja. Porvoossa pyydettyjen kalojen määrä alittaa kalaseurantaan koskevan suosituksen kymmenen kalan poolista, mistä aiheutuu tietty epävarmuus tulosten tulkintaan.

5.7.6 Johtopäätökset

Kilpilahden tehdasalueella ei otettu maanäytteitä, joten maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia ja kokonaismääriä ei voitu määrittää. Tehdasalueen vesinäytteistä saatujen tulosten ja niiden avulla tehtyjen kuormituslaskelmien perusteella on kuitenkin selvää, että alueen maaperässä olevien PFAS-yhdisteiden kokonaismäärä on huomattava ja mereen kohdistuvien päästöjen voidaan olettaa jatkuvan pitkään. Vaikka kaikkia mahdollisia päästölähteitä ei voitu käytössä olevien tietojen perusteella tunnistaa ja rajata, todennäköistä on, että keskeisimmät niistä sijaitsevat entisellä paloharjoitusalueella sekä säiliöalueella, jossa PFAS-yhdisteitä on päässyt maaperään vuonna 1989 tapahtuneen säiliöpalon sammutustöiden seurauksena. Lisäksi voidaan olettaa, että PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahtoja on käytetty pienempinä määrinä palontorjuntatilanteissa myös muilla alueilla. Entisellä paloharjoitusalueella vuonna 2016 toteutetun maaperäkunnostuksen seurauksena PFAS-yhdisteiden kokonaismäärä alueen maaperässä on pienentynyt (esim. PFOS:a poistettu noin 60 kg), mutta kunnostuksen merkitystä kuormituksen vähentymisessä ei voitu mittauksin osoittaa. Sammutusvaahtojen käytön seurauksena maaperään päätyneiden PFAS-yhdisteiden lisäksi erityisesti tehdasalueen jätevesien sisältämät PFAS-yhdisteet voivat olla peräisin myös muista lähteistä.

Vaikka maaperän PFAS-pitoisuuksista ei ole mittauksin varmistettua tietoa, ihmisten tai eläinten suora altistuminen alueen maaperässä oleville PFAS-yhdisteille ei ole todennäköisesti merkittävää alueen nykyisessä teollisessa käytössä. Alueen käyttötarkoitus huomioiden mahdollinen suora altistuminen rajoittuu alueella työskenteleviin aikuisiin ihmisiin, ja altistuksen kesto on luonteeltaan lyhytaikaista ja

epäsäännöllistä. Lisäksi Joroisten ja Joensuun tutkimuskohteiden maanäytetuloksiin perustuvassa konservatiivisessa arvioissa laskennallinen altistus alitti selvästi terveysperusteiset enimmäissaantiarvot. Tämä tukee oletusta siitä, ettei suora altistuminen ole terveysriskien kannalta merkittävää Kilpilahden tehdasalueella. Myöskään välillisiä vaikutuksia ravintoketjussa (nisäkkäät ja linnut) maaperän PFAS-yhdisteille altistumisen seurauksena ei voida pitää merkittävänä, koska eläinten oleskelu ja ravinnon hankinta aktiivisessa käytössä olevalla tehdasalueella ei ole todennäköistä.

Koska tehdasalueen pohjavettä ei käytetä talousvetenä eikä alueella ole vesistöinä pidettäviä sisävesiä, merkittävien alueen maaperässä olevista PFAS-yhdisteistä aiheutuva riski tehtyjen tutkimusten perusteella kohdistuu meriekosysteemiin. PFAS-yhdisteiden päästöjä mereen tapahtuu kaikista tehdasalueen varsinaisista purkupisteistä, Nikuvikenin ojan kautta sekä mahdollisesti muista pinta- ja pohjavesien purkautumispaikoista (esim. kallioruhjeet).

Vesinäytteissä todettujen PFAS-yhdisteiden suhteellisten osuuksien ja käytössä olevien vertailuarvojen vuoksi mereen kohdistuvista päästöistä aiheutuvia riskejä voidaan arvioida ensisijaisesti merivedestä ja kaloista mitattujen PFOS-pitoisuuksien perusteella.

Kaikkien tehdasalueen purkupisteiden edustalta, Nikuvikenin lahti mukaan lukien, otettujen vesinäytteiden PFOS-pitoisuudet (2–6 ng/l) ylittivät selvästi rannikkovesille annetun ympäristölaatunormin (AA-EQS = 0,13 ng/l). AA-EQS ylittyi lievemmin myös niistä merialueen vertailupisteistä, joihin tehdasalueelta johdettavien vesien vaikutus ei enää oletettavasti ulotu (0,4–1 ng/l). Koska AA-EQS ei ole kansallisessa lainsäädännössä sovellettava päätöksentekoa sitova normi, vesistövaikutuksen arvioinnin ensisijaisena vertailuarvona tulee käyttää eliöille (ahven) asetettua ympäristölaatunormia (9,1 µg/kg t.p.), joka ylittyi Svartbäckinselän näytealueelta kalastetuissa ahvenissa (22 µg/kg t.p.). Svartbäckinselän pohjoisosan näytteenottoalueelta pyydytyissä ahvenissa (6,6 µg/kg t.p.) ja molempien alueiden vimpoissa (8,5 µg/kg t.p.) ympäristölaatunormi sen sijaan alittui. Koska meriveden pitoisuudet tehdasalueen edustalla olivat selvästi korkeampia kuin kauempana otetuissa vertailunäytteissä, ympäristölaatunormin ylittyminen kalanäytteissä johtuu todennäköisesti suurelta osin tehdasalueen PFAS-päästöistä. Kuormituslaskelmien perusteella suurimmat päästöt mereen aiheutuvat merivesitunnelin ja Kartanonlahden ojan purkupisteiden kautta, mutta myös Nikuvikenin ojan kautta tuleva kuormitus voi vaikuttaa eliöstön PFAS-pitoisuuksiin erityisesti Nikuvikenin lahdessa. Lisäksi on syytä huomioda, että muista päästölähteistä aiheutuva kuormitus esimerkiksi Porvoonjoen, Mustijoen ja Porvoon kaupungin jäteveden puhdistamon kautta voi osaltaan vaikuttaa sekä merivedessä että kaloissa todettuihin PFAS-pitoisuuksiin. Vähäisestä näytemäärästä (kolmen ahvenen pooli) sekä useista purkupisteistä ja päästölähteistä johtuen vesistövaikutusten luotettavampi arviointi edellyttää lisätutkimuksia. PFAS-määrittämisestä varten kaloja (erityisesti ahven) tulisi pyytää useilta näytteenottoalueilta paitsi tehdasalueen purkupisteiden edustalta myös ulommilta merialueilta ja muiden tunnistettujen päästölähteiden läheisyydestä.

Porvoon edustan merialueen kalataloudellisen tarkkailun mukaan ruokakunnat (=kotitalous) kalastavat alueella keskimäärin noin 20 kg ravinnoksi käytettävää kalaa vuodessa. Lähes 40 % Porvoon edustalla kalastaneista ilmoitti ensisijaiseksi kalastusalueekseen Svartbäckinselän alueen, josta ruokakuntaa kohden laskettu keskimääräinen vuosisaalis oli noin 28 kg (Mänttari ym. 2016). Jos näiden ruokakalojen keskimääräiseksi PFOS-pitoisuudeksi oletetaan Nikuvikenin edustalta kalastetuista ahvenista mitattu pitoisuus (22 µg/kg t.p.) ja ruokakunnaksi oletetaan yksittäinen aikuinen henkilö (70 kg_{bw}), Svartbäckinselän kalojen syönnistä aiheutuvaksi altistukseksi saadaan 24 ng/kg_{bw}-vrk (22 000 ng/kg * 28 kg /a / 70 kg_{bw} / 365 vrk/a). Tämä ylittää selvästi EFSA:n uuden terveysperusteisen enimmäissaantiarvon (1,8 ng/kg_{bw}-vrk).

Sisämaan pintavesien hetkellistä enimmäispitoisuutta kuvaava ympäristölaatunormi PFOS:lle (MAC-EQS, 36 000 ng/l) ylittyi yksittäisissä pinta- ja pohjavesinäytteissä entisen paloharjoitusalueen läheisyydessä. Tehtyjen tutkimusten perusteella meriveden MAC-EQS:n (7 200 ng/l) ylittyminen ei ole kuitenkaan todennäköistä merivedessä edes poikkeuksellisissa tilanteissa. Koska keskimääräiset PFAS-summapitoisuudet laskuajissa alittivat lisäksi vesieliöstön kroonisten vaikutusten vertailuarvoksi

PFOS:lle määritetyn HC1-arvon (460 ng/l) ja HC5-arvon luottamusvälin alarajan (420 ng/l), ja merivedessä myös HC1-arvon luottamusvälin alarajan (32 ng/l), tehdasalueen PFAS-päästöistä ei arvioida aiheutuvan suoria ekotoksisia vaikutuksia vesieliöstölle. Toisaalta on otettava huomioon, että saatavilla oleva kirjallisuustieto kroonisten toksisuustestien tuloksista perustuu pääosin suhteellisen lyhyeen altistus- aikaan PFOS:n pysyvyys ympäristössä huomioon ottaen. Lisäksi välilliset vaikutukset ravintoketjussa vesieliöitä ravintonaan käyttävillä eläimillä voivat ilmetä PFOS:n kertyvyyden takia selvästi pienemmissä pitoisuuksissa kuin suoraan vesieliötöksisuuden perusteella arvioituna. Lintujen ja nisäkkäiden ravinnolle määritetty HC1-arvo luottamusvälineen (1,2 mg/kg_{diet}; 90 % lv. 0,43–2,4 mg/kg_{diet}) alittui kuitenkin selvästi tutkituissa kalanäytteissä, millä perusteella välilliset vaikutukset eivät todennäköisesti ole merkittäviä ainakaan kalaa ravintonaan käyttävillä eläimillä. Tehtyjen tutkimusten ja selvitysten perusteella tehdasalueen PFAS-päästöjen vaikutusalue meressä on kuitenkin varsin laaja, joten PFAS-yhdisteiden kertyminen vesieliöstöön ja niitä ravintonaan käyttäviin eläimiin voi koskea lukumäärällisesti melko suuriakin populaatioita ja lukuisia eri lajeja.

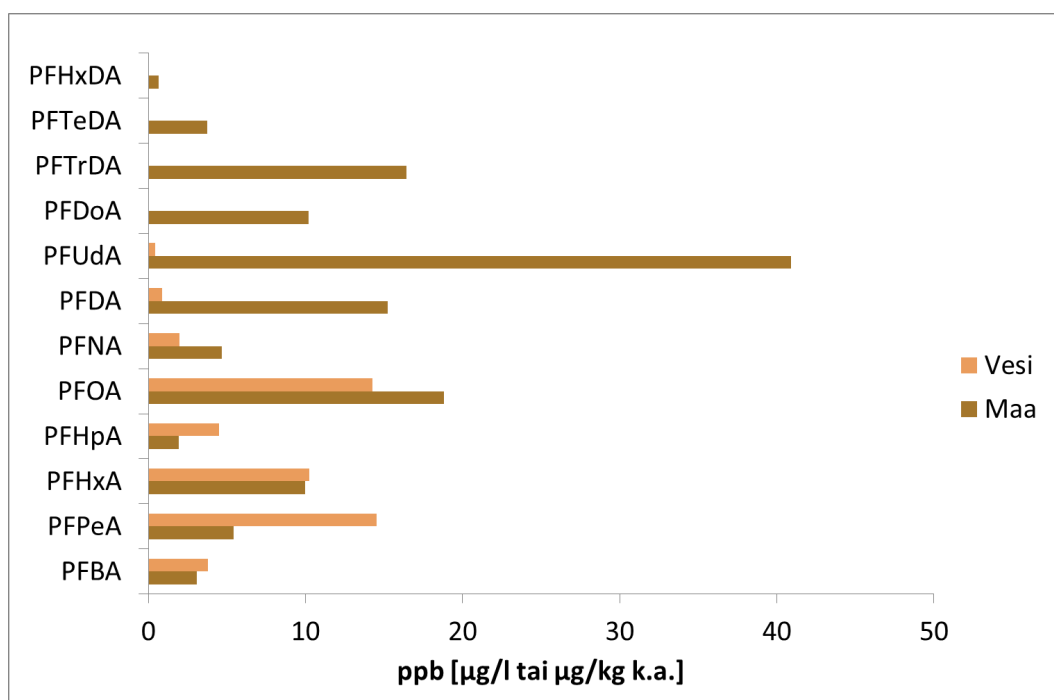
Tutkimustulosten sekä niihin perustuvien viitearvovertailuiden (erityisesti ympäristölaatu- normin ylittyminen ahvennäytteissä) ja kuormituslaskelmien perusteella tehdasalueen PFAS-päästöjen vähentäminen voi olla tarpeen haitallisten vesistövaikutusten estämiseksi tai rajoittamiseksi. Luotettavan arvio- on tekeminen päästöjen vähentämistarpeesta edellyttää kuitenkin tämän arvioinnin tarkentamista vähin- tään lisäkalastuksella useammilta näytteenottoalueilta. Myös arviota eri purkupisteiden kautta mereen päätyvien PFAS-yhdisteiden päästölähteistä, kulkeutumisreiteistä ja niiden merkityksestä olisi hyvä täydentää tarkoituksenmukaisilla lisätutkimuksilla, jotta mahdolliset päästöjen vähennystoimet voidaan kohdistaa ja mitoittaa tarkoituksenmukaisesti. Tähän tulisi sisältyä myös tarkennettu arvio entisellä pa- loharjoitusalueella toteutetun maaperäkunnostuksen vaikutuksesta alueen pinta- ja pohjavesien PFAS- pitoisuuksiin.

THL:n alustavan arvion mukaan kalansyönnin hyödyt todennäköisesti ylittävät PFAS-altistuksesta mahdollisesti aiheutuvat haitat myös kaloja runsaasti ravintonaan käyttävillä henkilöillä (THL 2019). Koska Kilpilahden merialueen (erityisesti Svartbäckinselkä) kaloista tässä hankkeessa mitatut PFAS- pitoisuudet ovat selvästi tavanomaista korkeampia ja aluetta käytetään sekä ammattimaiseen että vapaa- ajan kalastukseen, tarkennettujen kalatutkimusten perusteella olisi syytä arvioida myös alueelta pyydet- tävien kalojen ravintokäytöstä aiheutuvaa terveysriskiä ja mahdollisia syöntisuosituksia.

5.8 Lysimetrit

Kuten kirjallisuuden perusteella oletettiin, lyhytketjuiset PFAS-yhdisteet kulkeutuivat lysimetrin maa- kerrosten läpi pitkäketjuisia yhdisteitä nopeammin (kuva 49). Hiekkalaatikkohiekka pidatti jonkin ver- ran erityisesti pitkäketjuisia yhdisteitä, mikä on havaittavissa Joensuun ja Joroisten ensimmäisten vesi- näytteiden tuloksista. Pidättyminen oli kuitenkin varsin heikkoa myös pitkäketjuisilla yhdisteillä, sillä jo toisessa näytteenotossa sekä neljän näytteenottokerran vesinäytteiden summapitoisuuksissa ei ole mer- kittäviä eroja kolmen rakenteeltaan erilaisen lysimetrin välillä.

Lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden sekä esimerkiksi PFOA:n määrät vesinäytteissä vähenivät pää- sääntöisesti ensimmäisestä näytteenotosta kolmanteen, kun taas monien pitkäketjuisten yhdisteiden (mm. PFOS) määrät olivat suuremmat 2. näytteenotossa kuin ensimmäisessä ja kolmannessa (kuva 50). Joroisten ja Joensuun maa-ainesta sisältävissä lysimetreissä useiden PFAS-yhdisteiden määrät kasvoivat neljännessä näytteenotossa jopa suuremmiksi kuin ensimmäisessä näytteenotossa. Myös Porvoon lysi- metreissä esimerkiksi PFOA:n määrä oli suurempi kuin kolmannella näytteenottokerralla. Koska neljäs vesinäyte sisälsi maiden sulamisvesiä (lysimetrien maat vielä kauttaaltaan jäässä 3. näytteenottokerral- la), maan jäätyminen ja/tai sulaminen sulaminen todennäköisesti lisäsi PFAS-yhdisteiden liukenemista maa-aineksesta. Erityisesti tämä ilmeni lyhytketjuisilla PFAS-yhdisteillä, jotka ovat parhaiten veteen liukenevia. Maan jäätymis-sulamissykliä tiedetään vähentävän maaperän liukoisen orgaanisen ainek-



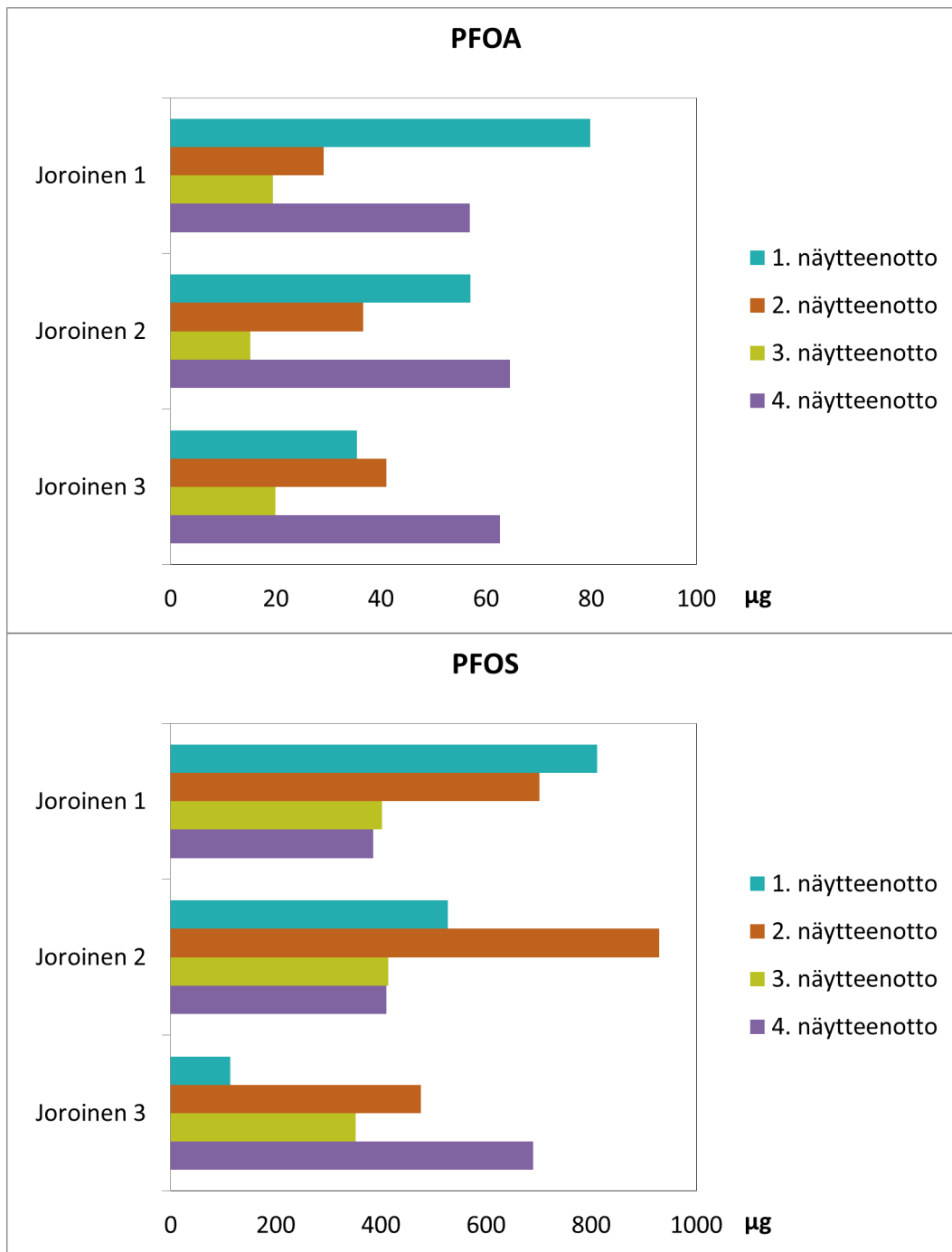
Kuva 49. Perfluorikarboksylihappojen pitoisuus Joroisten maanäytteessä [$\mu\text{g/kg}$] ja Joroisten maata sisältävästä lysimetristä (nro 1) kerätyssä ensimmäisessä vesinäytteessä [$\mu\text{g/l}$].

sen määrää (Wang ja Bettany 1993). Vastaava ilmiö on havaittu muun muassa torjunta-aineilla, joiden valunta maaperästä on suurinta kevään sulamisvesien aikaan (Laitinen ym. 2006; Siimes ym. 2006). Ilmiö johtunee muun muassa maan murenemisesta jäätymisen seurauksena, mikä vapauttaa murujen sisällä olevia yhdisteitä sulamisvesiin (Edwards 2013). Lysimetreissä maa jäätynyt kauttaaltaan.

Lysimetrimaiden sisältämien ja niistä kokeen aikana veden mukana poistuneiden PFAS-yhdisteiden keskimääräisillä pitoisuuksilla määritetyt massataseet eivät olleet kaikilta osin johdonmukaisia, ja esimerkiksi tiettyjen yhdisteiden laskennallinen kokonaismäärä maa-aineksessa kokeen lopussa oli jopa suurempi kuin kokeen alussa. Tähän vaikutti osaltaan näytteenoton epävarmuus, sillä maa-aines lysimetreissä ei ollut homogeenista, lysimetrien pinnalla kasvoi kasveja ja hiekkalaatikkohiekka oli osittain sekoittunut maa-aineksen kanssa. Lisäksi hienoin aines oli kulkeutunut syvemmälle lysimetreissä ja Porvoon savista maata sisältävissä lysimetreissä hienoainesta kulkeutui myös alempaan astiaan veden mukana. Porvoon lysimetrimaissa kaikkien todettujen yhdisteiden pitoisuudet olivatkin selvästi pienemmät kokeen lopussa kuin kokeen alussa, mikä selittyy osin hienoaineksen ja siihen sitoutuneiden PFAS-yhdisteiden huuhtoutumisella.

Kolmesta saman kohteen maa-ainesta sisältävästä lysimetristä otettujen maanäytteiden PFAS-pitoisuudet poikkesivat toisistaan kuitenkin keskimäärin vain noin 30 %, joten näytteenoton epävarmuus ei yksin selitä massataseiden tulosta. Massataseiden tulokset viittaavatkin siihen, että lysimetrien maa-ainekset sisälsivät suuren määrän muita kuin tässä hankkeessa mitattuja PFAS-johdannaisia, ja että merkittävä osa näistä yhdisteistä hajosi koejärjestelyn olosuhteissa, esimerkiksi auringonvalon vaikutuksesta, mitatuiksi PFAS-yhdisteiksi. Mitattujen yhdisteiden määrän kasvu havaittiin erityisesti maan läpi suotautuneissa vesissä, joten on mahdollista, että johdannaisien hajoamista tapahtui myös vedessä esimerkiksi mikrobien vaikutuksesta.

Lysimetrien vesissä havaittiin toisessa näytteenotossa (2.9.2016) levää ja neljännessä näytteenotossa (16.6.2017) joissakin astioissa myös vesikirppuja. Kirppuja havaittiin vain vesissä, joissa PFAS summapitoisuus oli $< 500 \mu\text{g/l}$. Tämä voi selittyä PFAS-yhdisteiden toksisuudella vesikirpulle kyseisen pitoisuustason ylityessä.



Kuva 50. PFOA:n ja PFOS:n määrä [µg] Joroisten maata sisältävistä lysimetreistä kerätyissä vesinäytteissä.

5.9 Passiivikeräimet

5.9.1 POCIS

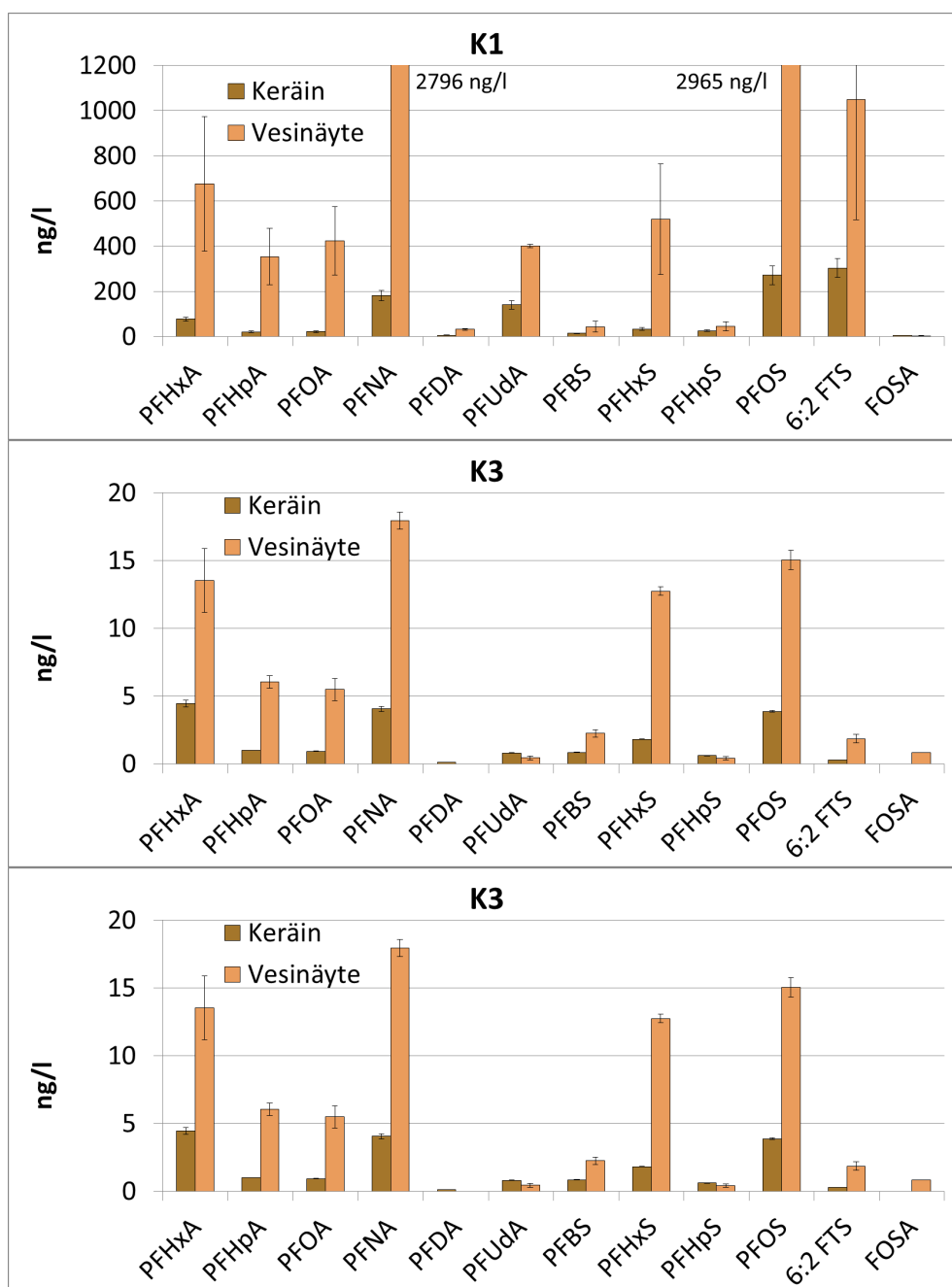
PFAS-yhdisteiden kerääntymisnopeudet (taulukko 10) POCIS-keräimiin vaihtelivat välillä 0,07–0,91. Hitaimmin kerääntyi FOSA ja nopeimmin PFHxS. Kerääntymisnopeuksia ei voitu määrittää yhdisteille PFDoA, PFTTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODA, 4:2 FTS ja Et-FOSA, koska niitä ei todettu kalibrointiin käytetystä pintavedestä (J4) eikä passiivikeräimistä. PFBA:a ja PFPeA:a ei todettu passiivikeräimistä eikä PFDS:a ja 8:2 FTS:a vesinäytteistä, joten myöskään niille ei voitu määrittää kerääntymisnopeutta. Kerääntymisnopeuden avulla luonnonvedessä altistetuista keräimistä määritetyistä ng/keräin pitoisuuksista laskettiin taulukossa 10 esitettyjen kerääntymisnopeuksien avulla PFAS-yhdisteiden pitoisuudet vedessä (ng/l).

Kuopion kohteessa keräimiä altistettiin kahden viikon ajan pisteissä K1, K3 ja K4 niin, että jokaisessa pisteessä oli kaksi keräintä. Tuloksia vertailtiin kahden kertaanäytteenoton keskiarvopitoisuuksiin (kuva 51). Keskellä Kuopion paloharjoitusalueella olevassa näytepisteessä K1 vesinäytteistä mitatut pitoisuudet olivat 5–20 kertaa suuremmat kuin keräinten avulla määritetyt. Kauempana olevissa pisteissä K3 ja K4 PFAS-yhdisteiden pitoisuudet keräimissä olivat keskenään lähes identtisiä, samoin kuin vuonna 2016 otetuissa vesinäytteissä. Keräinten avulla määritetyt pitoisuudet olivat pisteissä K3 ja K4 kuitenkin noin 2–7 kertaa matalammat kuin vesinäytteissä poikkeuksena PFUdA, jonka pitoisuus vesinäytteeseen verrattuna oli kaksinkertainen.

Taulukko 10. Laboratoriokokeessa määritetyt PFAS-yhdisteiden kerääntymisnopeudet POCIS keräimeen.

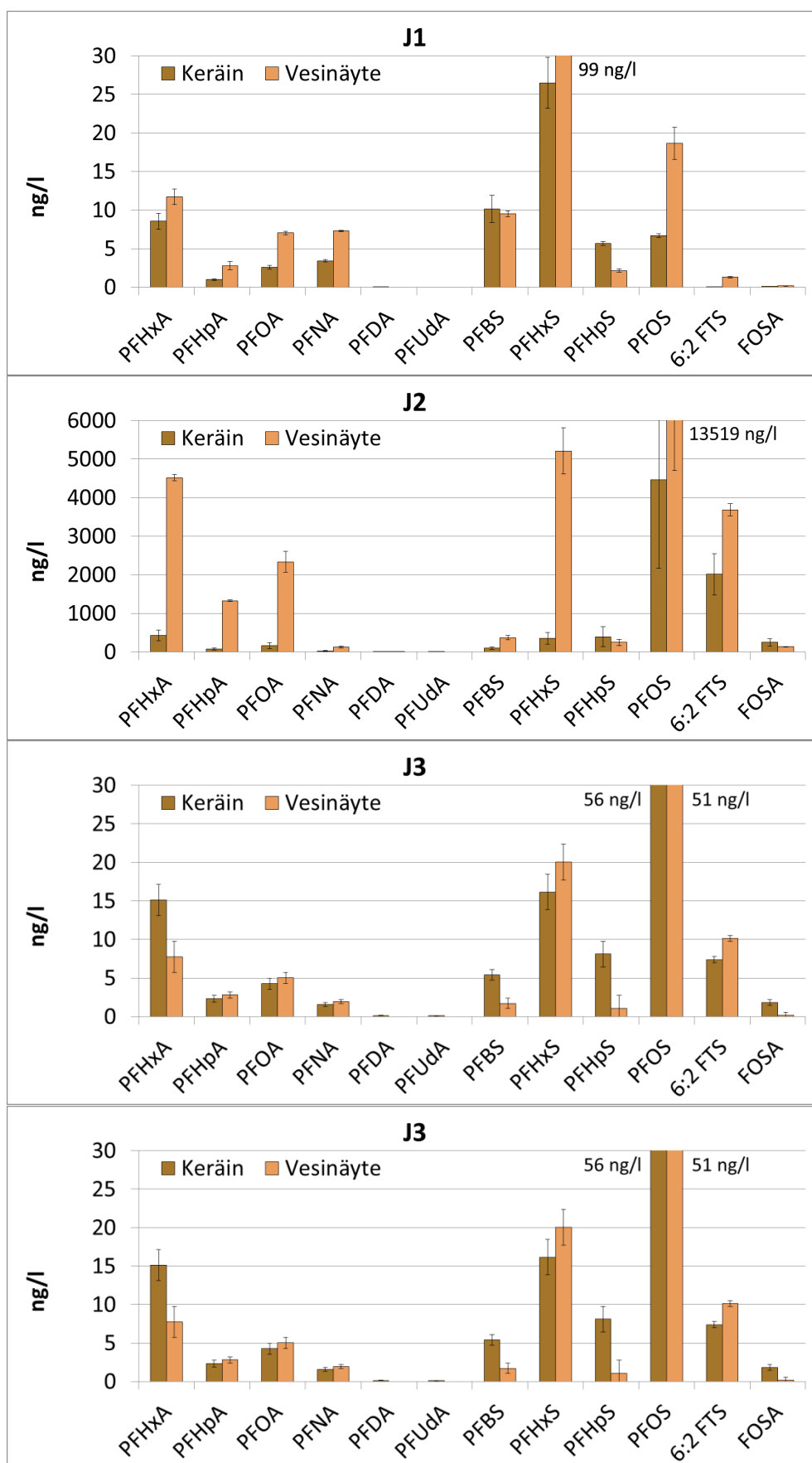
PFAS	Rs (l/vrk)
PFHxS	0.91 ± 0.17
PFOS	0.66 ± 0.11
PFNA	0.56 ± 0.09
PFOA	0.56 ± 0.10
PFHpA	0.40 ± 0.08
6:2 FTS	0.36 ± 0.11
PFDA	0.24 ± 0.09
PFHxA	0.14 ± 0.04
PFBS	0.13 ± 0.01
PFUdA	0.13 ± 0.01
PFHpS	0.11 ± 0.04
FOSA	0.07 ± 0.01
PFBA	<mr
PFPeA	<mr
PFDoA	<mr
PFTTrDA	<mr
PFTeDA	<mr
PFHxDA	<mr
PFODA	<mr
PFDS	<mr
4:2 FTS	<mr
8:2 FTS	<mr
Et-FOSA	<mr

<mr = tulos alle määrittämissä

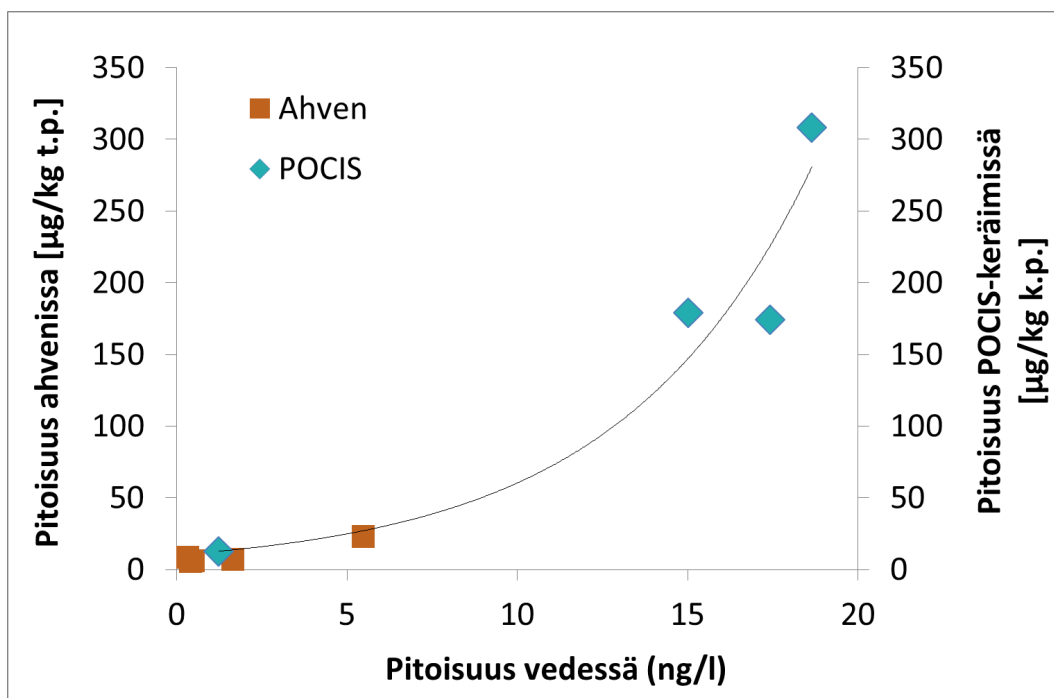


Kuva 51. Kertanäytteistä ja POCIS-keräimillä määritetyt PFAS-yhdisteiden pitoisuudet [ng/l] Kuopion pisteissä K1, K3 ja K4.

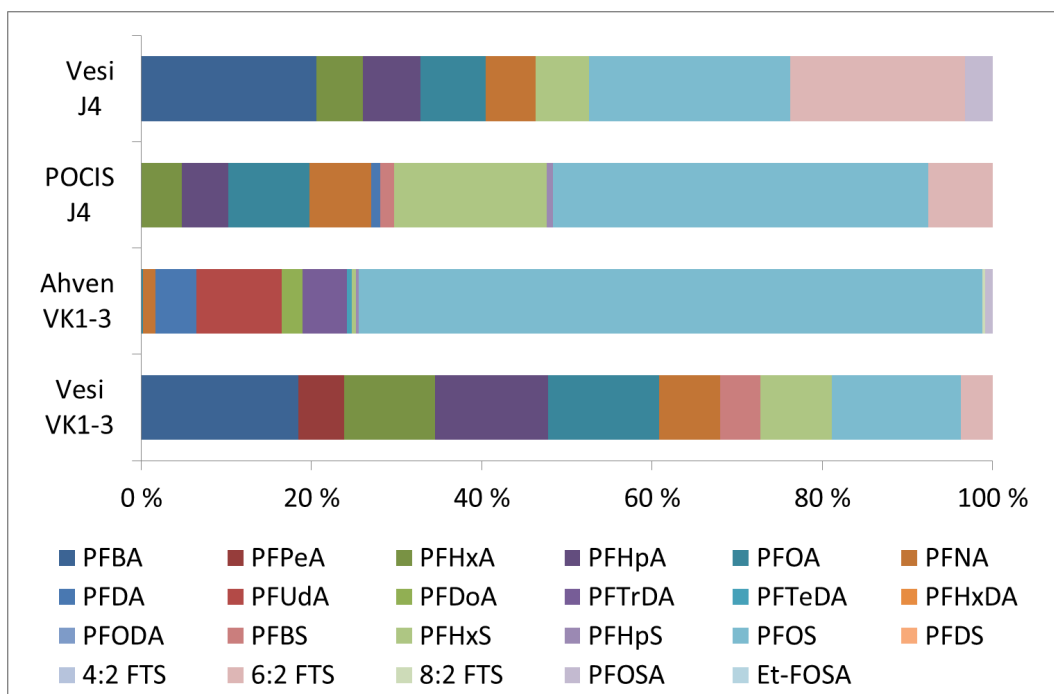
Passiivikeräimiä altistettiin Joroisissa Haapalahteen laskevassa ojassa neljällä eri näytepaikalla (J1–J4). Tuloksia vertailtiin kahden kertanäytteenoton keskiarvopitoisuuksiin (kuva 52). PFOS pitoisuudet olivat tutkituista PFAS-yhdisteistä korkeimmat sekä keräimissä että vesinäytteissä. Paikalla J2, joka sijaitsi heti paloharjoitusalueen alapuolella, todettiin korkeimmat pitoisuudet (PFOS vesinäytteessä 14 000 ng/l ja keräimissä 4 500 ng/l). Vesinäytteistä todettiin pääsääntöisesti hyvin paljon korkeampia pitoisuuksia kuin keräimistä, mikä voi johtua kertanäytteenoton ajoituksesta konsentraatiopiikin kohdalle. Harjoitusalueen yläpuolisessa (J1) ja kauempana alapuolisessa pisteessä (J3) pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa. Näytteenottomenetelmien välillä ei havaittu suuria eroja, mutta jälleen vesinäytteistä mitatut pitoisuudet olivat useimmissa tapauksessa korkeampia. Haapalahdessa, ojan suun edustalla olevassa pisteessä (J4) yhdisteet olivat laimentuneet alle ng/l tasolle ja tässä tapauksessa vesinäytteistä



Kuva 52. Kertanäytteistä ja POCIS-keräimillä määritetyt PFAS-yhdisteiden pitoisuudet [ng/l] Joroisten pisteissä J1–J4.



Kuva 53. PFOS:n pitoisuus ahvennäytteissä (Joroinen ja Porvoo), POCIS-keräimissä (Joroinen ja Kuopio) sekä samoilta paikoilta kerätyissä vesinäytteissä.



Kuva 54. PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet Joroisten ahvenissa, paikalla J4 altistetuissa POCIS-keräimissä sekä samoilta paikoilta otetuissa vesinäytteissä.

havaitut pitoisuudet olivat 2–6 kertaa korkeammat keräimiin verrattuna. Toisaalta PFDA, PFBS ja PFHpS todettiin keräimistä, mutta ei vesinäytteistä.

Passiivikeräimiä on esitetty myös korvaamaan kalanäytteitä esimerkiksi vesistöseurannassa, mikä olisi kustannustehokasta työlään kalastamisen, näytteiden kylmäsäilytyksen ja -kuljetuksen ja preparoinnin korvautuessa keräinten altistuksilla kohdevesistöissä. Kuvassa 53 on verrattu POCIS-keräinten ja ahvennäytteiden (sisä- ja rannikkovesien seurantakala) sekä vesinäytteen PFOS-pitoisuuksia. Koska keräin- ja kalanäytteet eivät olleet samoilta paikoilta, niitä ei voi verrata suoraan keskenään. Vesinäytteisiin suhteutettuna voidaan kuitenkin todeta, että ahventen ja POCIS-keräinten PFOS-pitoisuudet vastaavat jossain määrin toisiaan, kun PFOS:n pitoisuus vedessä oli alle 20 ng/l, ja kertyminen POCIS-keräimiin sekä kaloihin on eksponentiaalista (Kuva 53). Suuremmissa pitoisuuksissa PFOS:n kertyminen POCIS-keräimiin näyttää kuitenkin noudattavan polynomista kaavaa. Koska ahvenet ovat petokaloja, ja POCIS-keräimiä on altistettu vain kahden viikon ajan, ei voida olettaakaan että PFOS:n kertyminen keräimiin ja kaloihin olisi samanlaista. Erilaisten kertymisnopeuksien ja -mekanismien lisäksi POCIS-näytteeseen kertyvät eri yhdisteet kuin ahveniin (kuva 54). Sopivalla keräinmateriaalilla ja kalibroinnilla keräinten avulla voisi kuitenkin olla mahdollisesta arvioida PFOS-pitoisuutta vesistön kaloissa.

5.9.2 SorbiCell

SorbiCell näytteenottimia käytettiin Porvoon Kilpilahden paloharjoitusalueen laskuojissa. Ylävirran näytepisteessä (S3a1), veden virtausnopeus oli riittävä ja näytteenottimen läpi virtasi mittausaikana 0,4–0,5 l vettä. Toinen näytepiste sijaitsi Nikuvikeniin laskevassa ojassa. Veden virtaus oli ojassa hyvin hidasta ja ajoittain tuuliolosuhteista sekä merenpinnan vaihtelusta johtuen virtaus oli jopa kohti ojaa. Tästä pisteestä ei siten saatu määritettyä SorbiCell-näytteenottimella PFAS-yhdisteiden pitoisuutta vedessä, mutta näytteenottimen sorbenttimateriaaliin kertyneiden PFAS-yhdisteiden määrä saatiin tutkittua. Ylävirran näytteenottopisteen näytteenottimessa tai analyysissa oli ilmeisesti vikaa, sillä näytteenotimesta ei todettu määritysrajan ylittäviä PFAS-pitoisuuksia. Näytteenotto uusittiin 9.8.2016.

Uusintänäytteenotossa SorbiCell-keräinten PFOS-pitoisuudet olivat vastaavia kuin 7.6.2016 otetussa kertänäytteessä, mutta moninkerroin suuremmat kuin keräinten altistuksen lopussa otetuissa kertänäytteissä. Muiden PFAS-yhdisteiden SorbiCell-keräimillä määritetyt pitoisuudet eivät pääsääntöisesti vastanneet kertänäytteiden pitoisuuksia. Toisaalta myös eri ajankohtina otettujen kertänäytteiden pitoisuudet poikkesivat selvästi toisistaan. Yhteenveto pisteen S3a1 tuloksista on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. SorbiCell- ja vesinäytteiden tulokset (ng/l).

	SorbiCell Eurofins Tanska		Kertanäytteet Ramboll Analytics		
Näytteenottopiste	S3a1_A	S3a1_B	S3a1	S3a1_A	S3a1_B
Näytteenottoaika	9.8.–5.9.2016	9.8.–5.9.2016	7.6.2016	5.9.2016	5.9.2016
PFBA	24	20	70	280	250
PFPeA	560	560	200	810	690
PFHxA	4 300	2 900	200	480	380
PFHpA	900	720	78	270	210
PFOA	1 700	1 400	290	500	420
PFNA	100	76	16	49	58
PFDA	54	49	16	16	15
PFUnA	21	10	6	21	<mr
PFBS	1 700	1 400	290	870	710
PFHxS	5 600	5 100	1 300	1 200	1 000
PFOS	45 000	38 000	42 000	8 400	6 700
PFDS	41	43	2	<mr	<mr
6:2 FTS	2 000	1 700	65	440	410
8:2 FTS	<0,5	<0,6	2	<mr	<mr
FOSA	21 000	19 000	ea	ea	ea
Vesimäärä [l]	0,465	0,447	-	-	-

ea = ei analysoitu, <mr = tulos alle määrittämissrajat

6 Yhteenveto ja johtopäätökset

Hankkeessa toteutettujen ympäristötutkimusten perusteella merkittävin riski Kuopion, Joroisten ja Porvoon tutkimuskohteissa koskee PFAS-yhdisteiden kulkeutumista valumavesien mukana vesistöihin ja kertymistä vesieliöstöön. Lainsäädännön näkökulmasta riskit ilmenevät erityisesti kalojen (ahven) kohonneissa PFOS-pitoisuuksissa, jotka ylittivät vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetussa valtioneuvoston asetuksessa 1022/2006 säädetyn ympäristölaatu normin tietyissä Porvoon ahvennäytteissä. PFOS-pitoisuudet olivat keskimääräistä suurempia myös muissa Porvoon sekä Joroisten kalanäytteissä. Tehtyjen tutkimusten ja kohdearviointien perusteella PFAS-päästöjen vähentäminen näillä alueilla voi olla tarpeen haitallisten vesistövaikutusten estämiseksi tai rajoittamiseksi. Luotettavan arvion tekeminen päästöjen vähentämistarpeesta edellyttää kuitenkin tässä hankkeessa tehtyjen kohdearviointien täydentämistä lisäkalastuksella kaikissa tutkimuskohteissa. Täydentävien kalatutkimusten perusteella olisi syytä arvioida tarkemmin myös alueilta pyydettyjen kalojen ravintokäytöstä aiheutuva terveysriskiä sekä mahdollisia syöntisuosituksia. Erityisesti Porvoossa lisätutkimuksilla tulisi täydentää myös arviota Kilpilahden tehdasalueen purkupisteiden kautta mereen päätyvien PFAS-yhdisteiden päästölähteistä, kulkeutumisreiteistä ja niiden merkityksestä, jotta mahdolliset päästöjen vähennystoimet voidaan kohdistaa ja mitoittaa tarkoituksenmukaisesti.

Joensuun tutkimuskohteessa merkittävin riski liittyy paloharjoitusalueen PFAS-yhdisteiden kulkeutumiseen pohjaveden mukana Lykynlammen vedenottamolle. Vaikka PFAS-yhdisteet päätymistä vedenottamolle vedenkäytön kannalta haitallisina määrinä ei voida pitää todennäköisenä tehdyn kohdearviointin perusteella, pieniä PFAS-pitoisuuksia vedenottamon kaivoissa oletettavasti esiintyy tai tulee esiintymään vähintään herkästi kulkeutuvien PFAS-yhdisteiden osalta. Vedenottamon toiminnalle pitkän ajan kuluessa aiheutuvan riskin arvioimiseksi sekä mahdollisten riskinhallintatoimien suunnittelemiseksi on siten tärkeää, että valmisteilla olevaa virtaus- ja kulkeutumismallia hyödynnetään alueella tarkoituksenmukaisesti vesilaitoksen tarpeet huomioiden.

Sekä tässä hankkeessa tehtyjen tutkimusten että aiempien selvitysten perusteella PFOS on käyttörajoituksistaan huolimatta edelleen selvästi suurimpina ympäristöpitoisuuksina esiintyvä PFAS-yhdiste sammutusvaahtojen käyttökohteissa. Tämän hankkeen tutkimuskohteiden useimmissa näytteissä kaikissa näytematriiseissa (erityisesti harjoitusalueilla ja niiden läheisyydessä) PFOS:a oli yli puolet määrityksistä PFAS-yhdisteiden summapitoisuuksista. Kun lisäksi huomioidaan PFOS:n pysyvyys, kertyvyys ja toksisuus, PFOS:a voidaan pitää ympäristö- ja terveysriskien kannalta merkittävimpänä yksittäisenä PFAS-yhdisteenä sammutusvaahtojen käyttökohteissa. Sammutusvaahtojen käyttömääristä ja koostumuksesta riippuen eri PFAS-yhdisteiden suhteelliset osuudet ympäristössä saattavat kuitenkin vaihdella merkittävästi. Esimerkiksi kirjallisuustietojen perusteella Suomeen tuodut sammutusvaahdot sisälsivät PFOS:iin verrattuna monikertaisesti muita perfluorattuja yhdisteitä (esim. PFHxS ja fluoritelomeerit) jo 1980-luvun puolivälistä lähtien. Koska sammutusvaahtojen käyttöhistoriaa (mm. käyttömäärät ja -ajankohdat) ja käytettyjen vaahtojen koostumusta ei yleensä tarkkaan tunneta, ympäristötutkimuksia ja riskinarviointia ei voi rajata ainoastaan PFOS:iin edes paloharjoitusalueilla.

Sammutusvaahtojen koostumuksen ja käyttöhistorian lisäksi ympäristöpitoisuuksiin ja niistä aiheutuviin riskeihin vaikuttavat PFAS-yhdisteiden vaihtelevat ominaisuudet. Tämän hankkeen tutkimuskohdeiden pinta- ja pohjavesinäytteissä merkittävänä pitoisuuksina PFOS:n lisäksi todettiin erityisesti lyhytketjuisia PFAA-yhdisteitä (PFCA: <C7, PFSA: <C6), jotka ovat myös kirjallisuustietojen perusteella PFOS:a ja muita pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä vesiliukoisempia ja paremmin kulkeutuvia. Esimerkiksi Joensuun harjoitusalueen maanäytteissä pitkäketjuisten PFSA-yhdisteiden summapitoisuuksien keskiarvo oli yli 50-kertainen lyhytketjuisiin yhdisteisiin verrattuna. Joensuun harjoitusalueen pohjavesinäytteissä vastaava summapitoisuuksien suhdeluku oli alle kahdeksan, vaikka pitkäketjuiset PFSA-yhdisteet

(PFOS ja PFHxS) olivat pohjavesinäytteissäkin suurimpina pitoisuuksina todettuja yksittäisiä yhdisteitä. Harjoitusalueen maanäytteissä pitkäketjuisten PFCA-yhdisteiden summapitoisuuksien keskiarvo oli puolestaan yli kymmenkertainen lyhytketjuisiin PFCA-yhdisteisiin verrattuna, kun taas alueen pohjavesinäytteissä lyhytketjuisten yhdisteiden vastaava keskiarvopitoisuus oli lähes kaksi kertaa suurempi kuin pitkäketjuisilla PFCA-yhdisteillä. Tämän lisäksi tutkimuskohteen maanäytteissä PFOS:n ohella suurimpina pitoisuuksina todettiin yli 10 hiiliatomia sisältäviä yhdisteitä (PFTrDA ja PFUdA), joiden pitoisuudet harjoitusalueen pohjavesinäytteissä olivat pääosin alle määritysrajan. Vastaavat erot lyhyt- ja pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden kulkeutuvuusominaisuuksissa tulivat esille myös Joroisten tutkimuskohteessa, jossa lyhytketjuisten yhdisteiden suhteellinen osuus mitatusista summapitoisuudesta pintavesinäytteissä oli selvästi suurempi kuin maanäytteissä, sekä tutkimuskohteiden maanäytteillä tehdyssä lysimetritutkimuksessa.

Kirjallisuustiedon mukaan hiiliketjun pidentyessä PFAS-yhdisteiden biokertyvyys kasvaa, minkä lisäksi perfluoratut sulfonihapot ovat rakenteeltaan vastaavia karboksyylihappoja kertyvämpiä. Joroisten ja Porvoon kalanäytteissä todettiin lähinnä pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä, joiden pitoisuudet vesinäytteissä, PFOS:a ja PFHxS:a lukuun ottamatta, olivat pääosin alle määritysrajan. Vesinäytteissä todettuja lyhytketjuisia yhdisteitä ei sen sijaan mitattu kalanäytteistä määritysrajan ylittävinä pitoisuuksina. Kala- ja vesinäytteistä mitattujen pitoisuuksien perusteella lasketut bioakkumulaatiokertoimet ($BAF \approx 9\,000\text{--}13\,000\text{ l/kg}_{l.p.}$) vastasivat suuruusluokaltaan kirjallisuustietoja ja mm. ympäristönlääkintönormien määrittämisessä käytettyjä oletusarvoja. Joroisissa kertyvyys maaperästä lieroihin oli puolestaan voimakkainta sekä lyhyt- että pitkäketjuisilla perfluorisulfonihapoilla. Tulosten perusteella lyhytketjuisten PFSA-yhdisteiden kertyminen oli jopa suhteessa vielä voimakkaampaa, vaikka määritysrajan alittavat pitoisuudet maanäytteissä aiheuttivatkin epävarmuutta tulosten tulkintaan.

Perfluorattujen yhdisteiden lisäksi kaikissa hankkeen tutkimuskohteissa ja näytematriiseissa todettiin vaihtelevia pitoisuuksia PFAA-johdannaisia. Johdannaisten osuus PFAS-summapitoisuudesta maanäytteissä oli enimmillään noin 30 % ja pintavesinäytteissä noin 15 %. Maanäytteissä pääasiallisina yhdisteinä todettiin PFOS-johdannaisia (FOSA) ja pintavesinäytteissä PFCA-johdannaisia (6:2 FTS ja 8:2 FTS), mikä selittyy PFCA-johdannaisten paremmalla kulkeutuvuudella. Pintavesinäytteissä johdannaisten suhteelliset osuudet olivat pääsääntöisesti suurimmillaan paloharjoitusalueilta tai niiden läheisyydestä otetuissa näytteissä, mikä voi viitata yhdisteiden hajoamiseen kulkeutumisreitillä. Pohjavesinäytteissä johdannaisten osuus vaihteli merkittävästi näytenäytteittäin eivätkä tulokset olleet johdonmukaisia. Esimerkiksi harjoitusalueella lähekkäin olevien havaintoputkien vesinäytteissä johdannaisia oli PFAS-summapitoisuudesta 2–26 % ja yksittäisestä päävirtausreitillä ulkopuolella olevasta havaintoputkesta otetussa näytteessä, jossa PFAS-summapitoisuus oli pieni, johdannaisten osuus oli jopa 65 %.

Tutkimustulosten perusteella ei voida päätellä sitä, kuinka suuri osuus tutkimuskohteissa mitatuista perfluoratuista yhdisteistä on peräisin suoraan käytetyistä sammutusvaahdoista ja kuinka suuri osuus vastaavasti sammutusvaahdojen sisältämien johdannaisten hajoamisesta ympäristössä. Tutkimuskohteissa määritettyjen PFAA-johdannaisten hajoaminen voi kuitenkin teoriassa lisätä perfluorattujen yhdisteiden pitoisuuksia alueiden pinta- ja pohjavesissä tulevaisuudessa. Riskien kannalta tällä ei kuitenkaan liene erityisen suurta merkitystä, koska tutkittujen johdannaisyhdisteiden pitoisuudet olivat keskimäärin melko pieniä PFAA-yhdisteiden pitoisuuksiin verrattuna ja kohteessa suurimpina pitoisuuksina todettujen johdannaisten (esim. 6:2 FTS ja 8:2 FTS) hajoaminen on kirjallisuustietojen perusteella hidasta. Toisaalta on syytä huomioda, että tässä hankkeessa määritettiin ainoastaan muutamien johdannaisyhdisteiden pitoisuuksia, joten tutkimuskohteiden ympäristössä voi esiintyä muita PFAA-yhdisteiksi hajoavia johdannaisia. Koska käytettyjen sammutusvaahdojen koostumusta ei muutoinkaan yleensä tunneta ja kirjallisuuden perusteella tiettyjen vaahdojen sisältämistä PFAS-yhdisteistä suurin osa voi olla PFAA-johdannaisia, johdannaisyhdisteiden huomioiminen ympäristötutkimuksissa ja riskinarvioinnissa sammutusvaahdojen käyttökohteissa on aina tärkeää. Pohjoismaisessa selvityksessä PFAA-yhdisteiden osuus määritetyistä 99 PFAS-yhdisteestä oli makean veden kaloissa keskimäärin 75 % ja muiden PFAS-

yhdisteiden 25 %, ja orgaanisen fluorin kokonaismäärästä 4–92 % selittyi havaituilla PFAS-yhdisteillä (Kärman ym. 2019). Siten riskinarvioinnin perustaminen vain esimerkiksi todettuihin PFOS-pitoisuuksiin voi johtaa riskien aliarviointiin.

Paloharjoitusalueilla ja muissa sammutusvaahtojen käyttökohteissa PFAS-yhdisteistä aiheutuvien ympäristö- ja terveysriskien voidaan olettaa kohdistuvan ensisijaisesti vesiekosysteemiin sekä pohjaveden mahdolliseen käyttöön juomavetenä, kuten tämän hankkeen tutkimuskohteissa. Siten riskinarviointi edellyttää PFAS-yhdisteiden veden mukana tapahtuvan kulkeutumisen ja siitä aiheutuvan suoran tai välillisen altistumisen selvittämistä. Tässä hankkeessa PFAS-yhdisteiden vesistökuormituksen arvioinnissa sovellettiin yksinkertaisia valuma-alue tarkasteluja, jotka tuottivat pitoisuus- ja virtausmittaukset huomioiden uskottavia ja johdonmukaisia tuloksia. Yksinkertaisiin vesitaselaskelmiin perustuva valuma-alue tarkastelu, joka ei ota huomioon virtausolosuhteiden paikallisia ja ajallisia vaihteluita, soveltuu erityisen hyvin PFAS-yhdisteille ja muille haitta-aineille, joiden aiheuttamia riskejä tulee arvioida ensisijaisesti pitkän ajan kuluessa (esim. ympäristölaatu normien vertaaminen vuosikeskiarvoina määritettyihin pitoisuuksiin). Tämän lisäksi useiden PFAS-yhdisteiden pysyvyys ja suuri vesiliukoisuus tukevat valuma-alueisiin perustuvaa tarkastelua, koska näiden yhdisteiden sekoittuminen virtavesissä tapahtuu nopeasti, kun taas niiden pitoisuusmuutokset (esim. haihtumisen, hajoamisen ja sedimentoitumisen seurauksena) ovat vähäisiä.

Edellä mainituista syistä johtuen myös PFAS-yhdisteiden pitoisuusmittaukset voidaan yleensä toteuttaa suhteellisen yksinkertaisesti ja edustavasti tavanomaisella vesinäytteenotolla, erityisesti pintavesistä. Pitoisuuksien paikallisesta ja ajallisesta vaihtelusta aiheutuvaa näytteenottovirhettä voidaan lisäksi vähentää kokoomanäytteillä ilman osanäytteiden kestäväintä. Kokoomanäytteiden käyttö PFAS-yhdisteiden määrittämiseksi on usein tarkoituksenmukaista myös muille näytematriiseille esimerkiksi maaperän päästölähteitä karakterisoitaessa tai eliöstön altistumista arvioitaessa. Näytteenoton tulee kuitenkin aina perustua tarkoituksenmukaiseen näytteenottosuunnitelmaan, jossa on otettu huomioon sekä tutkimuksen tavoitteet että muut näytteenoton edustavuuteen vaikuttavat tekijät. PFAS-yhdisteiden määrittämiseksi tehtävässä näytteenotossa on lisäksi pyrittävä minimoimaan näytteiden kontaminaatoriski ottamalla huomioon materiaalivalinnat niin näytteenottovälineiden, näyteastioiden kuin näytteenottajan vaatetuksenkin osalta. Materiaaleja, joita tulisi välttää niiden mahdollisesti sisältämien PFAS-yhdisteiden osalta, ovat mm. fluoratuista polymeereistä, kuten polytetrafluorieteenistä (PTFE, Teflon), fluorietyleenipropyleenistä (FEP) ja eteenitetrafluorieteenistä (ETFE), valmistelut tai niitä sisältävät näytteenottovälineet (esim. letkut, putket, pumput ja näytepullojen korkit) sekä fluoriyhdisteillä pinnoitetut asusteet (esim. Goretex). Näyteastioiden materiaalina tulisi puolestaan olla HDPE-muovi tai polypropeeni, mutta ei lasi tai LDPE-muovi, joihin PFAS-yhdisteet voivat adsorboitua.

Passiivikeräinten käyttöä vesinäytteenotossa PFAS-yhdisteille ei tämän hankkeen perusteella voi erityisesti suositella, sillä näistä saataviin tuloksiin ja niiden tulkintaan sisältyy edelleen paljon epävarmuutta. Lisäksi keräinten käytöstä aiheutuu tavanomaiseen vesinäytteenottoon verrattuna lisäkustannuksia huomioiden sekä keräimen hankintahinta että laboratorioanalyysit ja niissä tarvittavat kalibroinnit.

Useimmat kaupalliset ympäristölaboratoriot tekevät nykyisin PFAS-määrittämiä eri näytematriiseista. Koska PFAS-yhdisteiden määrittämiin ympäristönäytteistä on voimassaoleva ISO- tai EN-standardimenetelmä vain pintavesinäytteille, määrittämiä tilattaessa on syytä kiinnittää huomiota tulosten laatuun. Tämän lisäksi tulosten tulkinnassa pitää huomioida määrittämissä sekä mittausepävarmuuksista aiheutuvat epävarmuudet. PFAS-yhdisteiden suuresta määrästä johtuen ympäristönäytteistä määritettävät yhdisteet tulee määrittellä tutkittavan kohteen ja tutkimuksen tavoitteiden kannalta tarkoituksenmukaisesti. Näytteistä määritettävien yhdisteiden lukumäärä vaikuttaa myös analyysin hintaan. Sammutusvaahtojen käyttökohteissa laboratorioanalyysien olisi hyvä sisältää aina vähintään PFOS, 6:2 FTS ja FOSA. Lisäksi analyysiin tulisi sisällyttää muita PFAS-yhdisteitä tutkittavasta matriisista riippuen. Esimerkiksi helposti kulkeutuvien lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden (mm. PFBA, PFHxA, PFOA, PFHxS) määrittäminen on tärkeää tutkittaessa pinta- ja pohjavesinäytteitä, kun taas maaperä-,

eliö- ja sedimenttinäytteistä tulisi määrittää myös heikommin kulkeutuvia, mutta kertyviä, pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä (mm. PFDA, PFUdA, PFDoA, PFDS).

Edellä mainitun perusteella tässä hankkeessa tehdyt tutkimukset vahvistavat alan kirjallisuuteen pohjautuvaa käsitystä PFAS-yhdisteiden ympäristökäyttäytymisestä ja esiintymisestä sammutusvaahtojen käyttökohteissa. Hankkeen tulokset tukevat myös yleistä näkemystä PFOS:n merkityksestä riskien kannalta kriittisenä yhdisteenä näillä alueilla. Riskinarviointia ei voi kuitenkaan rajata ainoastaan PFOS:iin, vaan siinä on otettava huomioon myös muut sammutusvaahtojen tyypillisesti sisältämät PFAS-yhdisteet, kuten lyhytketjuiset PFAA-yhdisteet ja fluoritelomeerit, jotka ovat PFOS:a kulkeutuvia ja joita käytetään PFOS:n korvaajina myös nykyisin markkinnoilla olevissa vaahdoissa. Näiden yhdisteiden ominaisuuksista, erityisesti toksisuudesta ihmiselle ja eliöstölle, tarvitaan kuitenkin edelleen lisää tutkimustietoa.

LÄHTEET

- Airaksinen, R., Jestoi, M., Keinänen, M., Kiviranta, H., Koponen, J., Mannio, J., Myllylä, T., Nieminen, J., Raitaniemi, J., Rantakokko, P., Ruokojärvi, P., Venäläinen, E.-R. & Vuorinen, P.J. 2018. Muutokset kotimaisen luonnonkalan ympäristömyrkkypitoisuuksissa (EU-kalat III). Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 51/2018. Valtioneuvoston kanslia.
- Aldenberg, T. & Jaworska, J.S. 2000. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46 (1): 1–18.
- ATSDR 2018. Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Draft for Public Comment June 2018. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Brandsma, S.H., Smithwick, M., Solomon, K., Small, J., de Boer, J. & Muir, D.C. 2011. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide: uptake, transformation and elimination. *Chemosphere*, 82: 253–258
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A. & van Leeuwen, S.P.J. 2011. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7(4): 513–541. doi: 10.1002/ieam.258
- C8 Science Panel Probable Link Reports [website]. C8 Science Panel (updated 29 October 2012). Available: http://www.c8sciencepanel.org/prob_link.html
- CONCAWE 2016. Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS). CONCAWE Report no. 8/16.
- Conder, J.M., Hoke, R.A., Wolf, W.D., Russell, M.H. & Buck, R.C. 2008. Are PFCA's bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environmental Science & Technology*, 42: 995–1003.
- CRC CARE 2017. Assessment, management and remediation for PFOS and PFOA – Part 3: ecological screening levels. CRC CARE Technical Report series, no. 38. CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Newcastle, Australia.
- Danish EPA 2015. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Environmental project No. 1665, 2015. Danish Environmental Protection Agency.
- Edwards L.M. 2013. The effects of soil freeze–thaw on soil aggregate breakdown and concomitant sediment flow in Prince Edward Island: A review. *Canadian Journal of Soil Science*, 93(4): 459–472, <https://doi.org/10.4141/cjss2012-059>
- EFSA 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts – Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *EFSA Journal* 653: 1–131.
- EFSA 2018a. Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. Scientific Opinion of the EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). *EFSA Journal* 16(12) <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5194>
- EFSA 2018b. Minutes of the expert meeting on perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food assessment. EFSA/CONTAM/3503.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus N:o (EY) N:o 1907/2006 kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH), Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/769/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/67/ETY, 93/105/EY ja 2000/21/EY kumoamisesta.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 850/2004 pysyvistä orgaanisista yhdisteistä (nk. POP-asetus) sekä direktiivin 79/117/ETY muuttamisesta (muutokset (EU) N:o 519/2012, (EU) 2016/460).
- Giesy, J.P., Naile, J.E., Khim, J.S., Jones, P.D. & Newsted, J.L. 2010. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev Environmental Contamination and Toxicology*, 202: 1–52.
- Glynn, A., Berger, U., Bignert, A., Ullah, S., Aune, M., Lignell, S. & Darnerud, P.O. 2012. Perfluorinated Alkyl Acids in Blood Serum from Primiparous Women in Sweden: Serial Sampling during Pregnancy and Nursing, And Temporal Trends 1996–2010. *Environmental Science & Technology*, 46 (16): 9071–9079. DOI: 10.1021/es301168c
- Haavisto, T. & Retkin, R. 2014. Perfluorattujen yhdisteiden aiheuttama ympäristön pilaantuminen paloharjoitusalueilla. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja 11/2014.

- Harding-Marjanovic, K.C., Houtz, E.F., Yi, S., Field, J.A., Sedlak, D.L. & Alvarez-Cohen, L. 2015. Aerobic Biotransformation of Fluorotelomer Thioether Amido Sulfonate (Lodyne) in AFFF-Amended Microcosms. *Environmental Science & Technology*, 49(13), 7666–7674. doi:10.1021/acs.est.5b01219
- Hedlund J. 2016. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Swedish waters. Master's thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences, Department of Aquatic Sciences and Assessment.
- Hellsing, M.S., Josefsson, S., Hughes, A.V. & Ahrens, L. 2016. Sorption of perfluoroalkyls substances to two types of minerals. *Chemosphere*, 159: 385–391.
- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A. & Sedlak, D.L. 2013. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environ. Sci. Technol.* 47 (15): 8187–8195.
- Itä-Suomen ympäristölupavirasto 2008. Joensuun lentoaseman ympäristölupa. Nro: 58/08/1, Dnro: ISY-2007-Y-163
- Kangas, A. (toim.), Karvonen, A., Taina, T., Gustafsson, J., Werdi, E., Puharinen, S.-T., Mannio, J., Mehtonen, J., Nystén, T., Ruoppa, M., Sainio, P., Siimes, K., Silvo, K., Tuominen, S., Verta, M., Vuori, K.-M., Äystö, L., Kauppila, J., Leppänen, M., Näykki, T., Karppanen, J., Korhonen, M. 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen – Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 19/2018.
- Kärman, A., Wang, T., Kallenborn R. & Langseter, A.M. 2019. PFASs in the Nordic environment: Screening of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Extractable Organic Fluorine (EOF) in the Nordic Environment. *TemaNord* 2019:515.
- Laitinen, P., Siimes, K., Eronen, L., Rämö, S., Welling, L., Oinonen, S., Mattsoff, L. & Ruohonen-Lehto, M. 2006. Fate of the herbicides glyphosate, glufosinate-ammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamiton in two Finnish arable soils. *Pest Management Science*, 62: 473–491. doi: 10.1002/ps.1186.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. & Seed, J. 2007. Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicological Sciences*, 99 (2): 366–394.
- Lindstrom, A.B., Strynar, M.J. & Libelo, E.L. 2011. Polyfluorinated compounds: past, present, and future. *Environmental Science & Technology* 45(19): 7954–7961.
- Livsmedelsverket.se. PFAS – Poly- och perfluorierade alkylsubstanser. <https://www.livsmedelsverket.se/Livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/miljogifter/pfas-poly-och-perfluorierade-alkylsubstanser>. Viitattu 4.8.2017.
- Mehtonen, J., Perkola, N., Reinikainen, J., Seppälä, T. & Suikkanen, J. 2016. Perfluoratut yhdisteet ympäristössä – tietopaketti. <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BC7CCDE2E-857E-40C8-9573-00373E7EBC11%7D/119667>
- Mänttari, V., Anttila-Huhtinen, M. & Raunio, J. 2016. Porvoon edustan merialueen yhteistarkkailun vuosiraportti 2015 – laajat tutkimukset. Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n julkaisu no 259/2016.
- O'Brien, D.S., Chiswell, B. & Mueller, J.F. 2009. A novel method for the *in situ* calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *Journal of Environmental Monitoring*, 11: 212–219.
- OECD 2013. Synthesis paper on per and polyfluorinated chemicals pfcs. <https://issuu.com/oecd.publishing/docs/synthesis-paper-on-per-and-polyfluo>. Viitattu 13.1.2019.
- OECD 2018. Toward a new comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en). Viitattu 13.1.2019.
- Olsen, G.W., Burris, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L. & Zobel, L.R. 2007. Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. *Environmental Health Perspectives*, 115(9): 1298–1305.
- Perkola, N. & Sainio, P. 2013. Survey of perfluorinated alkyl acids in Finnish effluents, storm water, landfill leachate and sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 20:7979–7987.
- PFOS EQS dossier 2011. Perfluorooctane sulphonate (PFOS). [Online]. Supporting background documents 2012 Priority Substances proposal – EQS dossiers: The European Commission. Available: <https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>
- Place, B. J. & Field, J. A. 2012. Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the U.S. military. *Environmental Science & Technology*, 46: 7120–7127.
- Powley, C.R., George, S.W., Ryan, T.W., & Buck, R.C. 2005. Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes. *Analytical Chemistry*, 77: 6353–6358.
- Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäysperusteet. Suomen ympäristö 23/2007.

- Rich, C.D., Blaine, A.C., Hundal, L. & Higgins, C.P. 2015. Environmental Science & Technology, 49 (2): 881–888.
- RIVM 2010. Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM Report 601714013/2010.
- RIVM 2016. Environmental quality criteria for PFOS. RIVM Report 2016–0001 (in Dutch with an English abstract).
- Ryynänen, T. & Koponen, K. 2017. Per- and polyfluorinated substances in the Finnish Defence Forces. Abstract for the 3rd European Conference of Defence and the Environment, 31 May – 2 June, Helsinki. Construction Establishment of Finnish Defence Administration.
- SGI 2015. Preliminära riktvärden för högfluorerade ämnen (PFAS) i mark och grundvatten. SGI Publikation 21. Statens geotekniska institut.
- Shi, Y., Vestergren, R., Nost, T.H., Zhou, Z. & Cai, Y. 2018. Probing the Differential Tissue Distribution and Bioaccumulation Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Substances of Varying Chain-Lengths, Isomeric Structures and Functional Groups in Crucian Carp. Environmental Science & Technology, 52 (8): 4592–4600. DOI: 10.1021/acs.est.7b06128
- Siimes, K., Rämö, S., Welling, L., Nikunen, U. & Laitinen, P. 2006. Comparison of the behaviour of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions. Agricultural Water Management, 84: 53–64. doi: 10.1016/j.agwat.2006.01.007
- Stahl, T., Mattern, D. & Brunn, H. 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. Environmental Sciences Europe 23:38.
- Terveyden ja hyvinvoinnin laitos. Fluoratut yhdisteet. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/tarkempaa-tietoa-ymparistomyrkyista/fluoratut-yhdisteet>. Viitattu 14.1.2019.
- U.S. EPA 2016a. Health Effects Document for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). United States Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA 2016b. Health Effects Document for Perfluorooctanoic Acid (PFOA). United States Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA 2016c. Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). EPA 822-R-16-004. May 2016. United States Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA 2016d. Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA). EPA 822-R-16-005. May 2016. United States Environmental Protection Agency.
- Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä 1040/2006.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006.
- Wang, F.L. & Bettany, J.R. 1993. Influence of freeze-thaw and flooding on the loss of soluble organic carbon and carbon dioxide from soil. Journal of environmental quality 22: 709–714
- Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W. & Sulecki, L.M., 2011. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants, Chemosphere, 82 (6): 853–858
- WSP Oy 2011. Kilpilahden öljynjalostamoalueen suoja suunnitelman päivitys 2011. Neste Oil Oy.
- Ympäristöministeriö. 2014. Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2014.
- Zhang, S., Lu, X., Wang, N. & Buck, R.C. 2016. Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. Chemosphere, 154: 224–230

Liitteet

Liite 1 PFAS-määrittysten tulokset.....	98
Liite 2 Paloharjoitusalueiden ympäristötutkimus	122
1. Tutkimuksen tulokset.....	123
2. Tulosten tarkastelu	125
3. Yhteenveto ja jatkotoimenpidesuosituksset	132
Liite 3 Perfluorattujen yhdisteiden kartoitus, Uusimaa, Kaakkois-Suomi, Häme, Etelä-Savo ja Pohjois-Savo – Tulosten yhteenveto	134

Liite 1 PFAS-määrittysten tulokset

Taulukko 1. Näytteiden taustatiedot.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyysin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
1	Joroinen	Joroinen F	1416-01790-01 (1)	-	Liero	5.7.2017	17.1.2017	-	62.1686	27.8625
2	Kuopio	Oja1	1416-01791-01	0,67	Sediment- ti (oja)	-	26.8.2016	-	62.8288	27.5169
3	Kuopio	Oja2	1416-01792-01	0,46	Sediment- ti (oja)	-	26.8.2016	-	62.8284	27.5178
4	Joroinen	Joroinen A (0 m)	1416-01793-01 (1)	0,62	Maa	-	26.8.2016	-	62.1687	27.8618
5	Joroinen	Joroinen B (50 m)	1416-01794-01	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.1683	27.8614
6	Joroinen	Joroinen C (50 m)	1416-01795-01	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.1687	27.8610
7	Joroinen	Joroinen D (50 m)	1416-01796-01	0,74	Maa	-	26.8.2016	-	62.1691	27.8620
8	Joroinen	Joroinen E (50 m)	1416-01797-01	0,78	Maa	-	26.8.2016	-	62.1686	27.8625
9	Joroinen	Joroinen F (100 m)	1416-01798-01	0,71	Maa	-	26.8.2016	-	62.1679	27.8615
10	Joroinen	Joroinen G (100 m)	1416-01799-01	0,65	Maa	-	26.8.2016	-	62.1689	27.8595
11	Joroinen	Joroinen H (100 m)	1416-01800-01	0,73	Maa	-	26.8.2016	-	62.1695	27.8614
12	Joroinen	Joroinen I (100 m)	1416-01801-01	0,48	Maa	-	26.8.2016	-	62.1690	27.8636
13	Joensuu	Joensuu 0 m	1416-01802-01 (1)	0,81	Maa	-	26.8.2016	-	62.6559	29.6240
14	Joensuu	Joensuu E (50 m)	1416-01803-01	0,68	Maa	-	26.8.2016	-	62.6554	29.6241
15	Joensuu	Joensuu I (50 m)	1416-01804-01	0,67	Maa	-	26.8.2016	-	62.6559	29.6250
16	Joensuu	Joensuu L (50 m)	1416-01805-01	0,72	Maa	-	26.8.2016	-	62.6559	29.6230
17	Joensuu	Joensuu P (50 m) A (*)	1416-01806-01	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.6563	29.6239
18	Joensuu	Joensuu P (50 m) A (*)	1416-01806-02	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.6563	29.6239
19	Joensuu	Joensuu P (50 m) A (*)	1416-01806-03	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.6563	29.6239
20	Joensuu	Joensuu P (50 m) B (**)	1416-01807-01	0,68	Maa	-	26.8.2016	-	62.6563	29.6239
21	Joensuu	Joensuu E (100 m)	1416-01808-01	0,67	Maa	-	26.8.2016	-	62.6551	29.6241
22	Joensuu	Joensuu I (100 m)	1416-01809-01	0,62	Maa	-	26.8.2016	-	62.6559	29.6260
23	Joensuu	Joensuu L (100 m)	1416-01810-01	0,58	Maa	-	26.8.2016	-	62.6558	29.6219
24	Joensuu	Joensuu P (100 m)	1416-01811-01	0,88	Maa	-	26.8.2016	-	62.6568	29.6233
25	Porvoo	Porvoo ph-alue	1416-01812-01	0,82	Maa	-	26.8.2016	-	-	-
26	Referens- si	Hiekkalaatikko- hiekkä	1416-01813-01	1,00	Maa	-	26.8.2016	-	-	-

*) Rinnakkaiset analyysit samasta näytteestä, **) Rinnakkaisnäytteet samasta näytteenottopisteestä

Taulukko 1. Jatkoa.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyyisin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
27	Joensuu	Joensuu P (50 m) C (**	1416-01814-01	0,69	Maa	-	26.8.2016	-	62.6563	29.6239
28	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 1	1416-02293-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
29	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 2	1416-02294-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
30	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 3	1416-02295-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
31	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 1	1416-02296-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
32	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 2	1416-02297-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
33	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 3	1416-02298-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
34	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 1	1416-02299-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
35	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 2	1416-02300-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
36	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 3	1416-02301-01	-	Lysimetrivesi	2.9.2016	3.11.2016	-	-	-
37	Kuopio	K1	1416-02531-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8286	27.5170
38	Kuopio	K3	1416-02532-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8467	27.5266
39	Kuopio	K4	1416-02533-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8539	27.5422
40	Joroinen	J1	1416-02534-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1717	27.8594
41	Joroinen	J2	1416-02535-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1688	27.8631
42	Joroinen	J3	1416-02536-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1653	27.8691
43	Joroinen	J4	1416-02537-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1632	27.8749
44	Joroinen	J1	1416-02630-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1717	27.8594
45	Kuopio	K3	1416-02632-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8467	27.5266
46	Joroinen	J2	1416-02633-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1688	27.8631
47	Kuopio	K1	1416-02634-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8286	27.5170
48	Joroinen	J3	1416-02635-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1653	27.8691
49	Kuopio	K4	1416-02636-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8539	27.5422
50	Joroinen	J4	1416-02637-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1632	27.8749
51	Kuopio	K1	1416-02639-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8286	27.5170
52	Kuopio	K1	1416-02639-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8286	27.5170
53	Kuopio	K3	1416-02640-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8467	27.5266
54	Kuopio	K3	1416-02640-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8467	27.5266
55	Kuopio	K4	1416-02641-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8539	27.5422
56	Kuopio	K4	1416-02641-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.8539	27.5422
57	Joroinen	J1	1416-02642-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1717	27.8594
58	Joroinen	J1	1416-02642-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1717	27.8594
59	Joroinen	J1	1416-02642-03	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1717	27.8594
60	Joroinen	J2	1416-02643-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1688	27.8631
61	Joroinen	J2	1416-02643-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1688	27.8631
62	Joroinen	J2	1416-02643-03	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1688	27.8631
63	Joroinen	J3	1416-02644-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1653	27.8691

Taulukko 1. Jatkoa.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyysin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
64	Joroinen	J3	1416-02644-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1653	27.8691
65	Joroinen	J3	1416-02644-03	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1653	27.8691
66	Joroinen	J4	1416-02645-01	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1632	27.8749
67	Joroinen	J4	1416-02645-02	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1632	27.8749
68	Joroinen	J4	1416-02645-03	-	Pintavesi	-	3.11.2016	-	62.1632	27.8749
69	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 1	1416-03335-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
70	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 2	1416-03336-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
71	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 3	1416-03337-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
72	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 1	1416-03338-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
73	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 2	1416-03339-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
74	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 3	1416-03340-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
75	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 1	1416-03341-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
76	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 2	1416-03342-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
77	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 3	1416-03343-01	-	Lysimetrivesi	23.11.2016	5.2.2017	-	-	-
78	Joensuu	ILP71	1417-00010-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	6,31	62.6574	29.6254
79	Joensuu	FCG2 /ILP1/10	1417-00011-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	4,09	62.6566	29.6228
80	Joensuu	ILP71	1417-00012-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	17,2	62.6574	29.6254
81	Joensuu	FCG3/ILP2	1417-00014-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	3,55	62.6553	29.6254
82	Joensuu	FCG2 /ILP1/10	1417-00015-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	6	62.6566	29.6228
83	Joensuu	FCG2 /ILP1/10	1417-00016-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	10	62.6566	29.6228
84	Joensuu	FCG3/ILP2	1417-00017-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	6	62.6553	29.6254
85	Joensuu	FCG3/ILP2	1417-00018-01	-	Pohjavesi	20.12.2016	10.2.2017	10	62.6553	29.6254
86	Porvoo	Porvoo Alue 1	1417-00770-01	-	Ahven	-	13.4.2017	-	60.3153	25.5581
87	Porvoo	Porvoo Alue 2	1417-00771-01	-	Ahven	-	13.4.2017	-	60.2855	25.5392
88	Porvoo	Porvoo Alue 1	1417-00772-01	-	Vimpa	-	13.4.2017	-	60.3153	25.5581
89	Porvoo	Porvoo Alue 2	1417-00773-01	-	Vimpa	-	13.4.2017	-	60.2855	25.5392
90	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 1	1417-00858-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
91	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 2	1417-00859-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
92	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 3	1417-00860-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
93	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 1	1417-00861-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
94	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 2	1417-00862-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
95	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 3	1417-00863-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
96	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 1	1417-00864-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
97	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 2	1417-00865-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
98	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 3	1417-00866-01	-	Lysimetrivesi	10.4.2017	7.6.2017	-	-	-
99	Kuopio	K1	1417-01872-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.8286	27.5170
100	Joroinen	J3	1417-01873-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.1653	27.8691

Taulukko 1. Jatkoa.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyysin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
101	Kuopio	K2a	1417-01884-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.8339	27.5225
102	Joroinen	J1	1417-01885-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.1717	27.8594
103	Kuopio	K3	1417-01886-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.8467	27.5266
104	Kuopio	K4	1417-01887-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.8539	27.5422
105	Kuopio	K2b	1417-01888-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.8319	27.5316
106	Joroinen	J2	1417-01889-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.1688	27.8631
107	Joroinen	J4	1417-01890-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.1632	27.8749
108	Joroinen	J4	1417-01891-01	-	Pintavesi	14.6.2017	4.8.2017	-	62.1632	27.8749
109	Joroinen	Joroinen F	1417-01892-01	0,67	Maa	14.6.2017	21.8.2017	-	62.1679	27.8615
110	Joroinen	Joroinen F	1417-01893-01	-	Liero	14.6.2017	21.8.2017	-	62.1679	27.8615
111	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 1	1417-01894-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
112	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 2	1417-01895-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
113	Joensuu	Lysimetrivesi: Joensuu 3	1417-01896-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
114	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 1	1417-01897-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
115	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 2	1417-01898-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
116	Joroinen	Lysimetrivesi: Joroinen 3	1417-01899-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
117	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 1	1417-01900-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
118	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 2	1417-01901-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
119	Porvoo	Lysimetrivesi: Porvoo 3	1417-01902-01	-	Lysimetrivesi	16.6.2017	4.8.2017	-	-	-
120	Joensuu	LP72	1417-02123-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	14-15	62.6573	29.6669
121	Joensuu	FCG2	1417-02124-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	6-7	62.6566	29.6228
122	Joensuu	LP49A	1417-02125-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	8.5-9.5	62.6582	29.6459
123	Joensuu	FCG3	1417-02126-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	6-7	62.6553	29.6254
124	Joensuu	HP11	1417-02127-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	3.5-4.5	62.6522	29.6514
125	Joensuu	HP9	1417-02128-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	14-15	62.6642	29.6481
126	Porvoo	Purkuoja (Nikuviken)	1417-02129-01	-	Pintavesi	4.7.2017	21.8.2017	Pintavesi	60.2889	25.5291
127	Joensuu	LP65	1417-02130-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	14.8-15.5	62.6622	29.6419
128	Joensuu	LP49A	1417-02131-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	10.5-11.5	62.6582	29.6459
129	Joensuu	LP65	1417-02132-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	15.5-16.5	62.6622	29.6419
130	Joensuu	LP72	1417-02133-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	9.7-10.7	62.6573	29.6669
131	Joensuu	LA3	1417-02134-01	-	Pintavesi	4.7.2017	21.8.2017	Pintavesi	62.6568	29.6228
132	Joensuu	Joensuu Lykynlampi	1417-02138-01	-	Pintavesi	4.7.2017	21.8.2017	Pintavesi	62.6597	29.6620
133	Joensuu	HP10	1417-02140-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	13.6-14	62.6557	29.6575
134	Joensuu	HP9	1417-02143-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	16-17	62.6642	29.6481
135	Joensuu	HP11	1417-02144-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	10-11	62.6522	29.6514
136	Joensuu	ILP71	1417-02145-01	-	Pohjavesi	4.7.2017	21.8.2017	11-12	62.6574	29.6254

Taulukko 1. Jatkoa.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyysin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
137	Joensuu	HP8	1417-03183-01	-	Pohjavesi	4.10.2017, 9:10	4.12.2017	Pohja*	62.6647	29.6310
138	Joensuu	LP66	1417-03184-01	-	Pohjavesi	4.10.2017, 9:45	4.12.2017	11	62.6624	29.6261
139	Joensuu	LP65	1417-03185-01	-	Pohjavesi	4.10.2017, 11:10	4.12.2017	15	62.6622	29.6419
140	Joensuu	LP65	1417-03186-01	-	Pohjavesi	4.10.2017, 11:10	4.12.2017	15,5	62.6622	29.6419
141	Joensuu	Labravesi	1417-03281-01	-	Pohjavesi	12.10.2017	4.12.2017	-	-	-
142	Joensuu	Näytteenotto-nolla	1417-03283-01	-	Pohjavesi	13.10.2017	4.12.2017	-	-	-
146	Joroinen	KV1	1418-00169-1	-	Pintavesi	24.1.2018	2.3.2018	5	62.1555	27.8896
147	Joroinen	KV2	1418-00170-1	-	Pintavesi	24.1.2018	2.3.2018	2	62.1623	27.8958
148	Joroinen	KV3	1418-00171-1	-	Pintavesi	24.1.2018	2.3.2018	3	62.1635	27.9260
143	Joroinen	KV1	1418-00172-1	-	Ahven	24.1.2018	2.3.2018	-	62.1555	27.8896
144	Joroinen	KV2	1418-00173-1	-	Ahven	24.1.2018	2.3.2018	-	62.1623	27.8958
145	Joroinen	KV3	1418-00174-1	-	Ahven	24.1.2018	2.3.2018	-	62.1635	27.9260
149	Joensuu	Joensuu1	1418-00393-1	0,91	Lysimetrimaa	21.6.2017	1.3.2018	-	-	-
150	Joensuu	Joensuu2	1418-00394-1	0,90	Lysimetrimaa	21.6.2017	1.3.2018	-	-	-
151	Joensuu	Joensuu3	1418-00395-1	0,92	Lysimetrimaa	21.6.2017	1.3.2018	-	-	-
152	Porvoo	Porvoo1	1418-00399-1	0,91	Lysimetrimaa	21.6.2017	1.3.2018	-	-	-
153	Porvoo	Porvoo3	1418-00401-1	0,88	Lysimetrimaa	21.6.2017	1.3.2018	-	-	-
154	Porvoo	as 1.1	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.3098	25.5526
155	Porvoo	as 1.2	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.3096	25.5538
156	Porvoo	as 1.3	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.3084	25.5584
157	Porvoo	as 1.3	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	22	60.3084	25.5584
158	Porvoo	as 2.1	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.2873	25.5298
159	Porvoo	as 2.2	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.2861	25.5303
160	Porvoo	as 2.3	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.2747	25.5531
161	Porvoo	as 2.3	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	23,5	60.2747	25.5531
162	Porvoo	as P5	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.2244	25.5851
163	Porvoo	as P5	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	44	60.2244	25.5851
164	Porvoo	as 8	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	1	60.2890	25.6431
165	Porvoo	as 8	-	-	Pintavesi	29.9.2016	-	31	60.2890	25.6431
166	Porvoo	PURKU 1	-	-	Jätevesi	5.9.2016	-	-	60.3095	25.5516
167	Porvoo	PURKU 1	-	-	Jätevesi	4.10.2016	-	-	60.3095	25.5516
168	Porvoo	PURKU 1	-	-	Jätevesi	-	-	-	60.3095	25.5516
169	Porvoo	Ajoramppi	-	-	Pintavesi	5.9.2016	-	-	60.3015	25.5265

Taulukko 1. Jatkoa.

Näyte- Id	Kohde	Näytepiste	LIMS	Kuiva- aine	Matriisi	Näytteen- oton pvm	Analyysin pvm	Syvyys [m]	Pohjois- koordinaatti (WGS84)	Itä- koordinaatti (WGS84)
170	Porvoo	Ajoramppi	-	-	Pintavesi	5.9.2016	-	-	60.3015	25.5265
171	Porvoo	Ajoramppi	-	-	Pintavesi	7.6.2016	-	-	60.3015	25.5265
172	Porvoo	Purkuoja (Nikuviken)	-	-	Pintavesi	5.9.2016	-	-	60.2889	25.5291
173	Porvoo	Purkuoja (Nikuviken)	-	-	Pintavesi	7.6.2016	-	-	60.2889	25.5291
174	Porvoo	G3a2	03379567-14TP-00980	-	Pohjavesi	21.5.2014	-	-	60.3022	25.5255
175	Porvoo	G3a3	-	-	Pohjavesi	21.5.214	-	-	60.3018	25.5260
176	Porvoo	K3a4	03379568-14TP-00981	-	Pohjavesi	21.5.2014	-	-	60.3019	25.5258
177	Porvoo	G3a3	16SL-02816	-	Pohjavesi	29.4.2016	-	-	60.3018	25.5260
178	Porvoo	K3a4	16SL-02815	-	Pohjavesi	29.4.2016	-	-	60.3019	25.5258
179	Porvoo	G3a3	16SL-06383	-	Pohjavesi	5.9.2016	-	-	60.3018	25.5260
180	Porvoo	K3a4	16SL-06384	-	Pohjavesi	5.9.2016	-	-	60.3019	25.5258
181	Porvoo	G3b3	-	-	Pohjavesi	14.10.2016	-	-	60.2927	25.5279
182	Porvoo	G3b3	-	-	Pohjavesi	21.10.2016	-	-	60.2927	25.5279
183	Porvoo	S3b1	-	-	Pintavesi	21.10.2016	-	-	60.2924	25.5270
184	Porvoo	Purku 1	-	-	Jätevesi	7.6.2018	-	-	60.3095	25.5516
185	Porvoo	Purku 2	-	-	Pintavesi	7.6.2018	-	-	60.3204	25.5336
186	Porvoo	Purku 1	-	-	Jätevesi	2.8.2018	-	-	60.3095	25.5516
187	Porvoo	Purku 2	-	-	Pintavesi	2.8.2018	-	-	60.3204	25.5336
188	Porvoo	Purku 1	-	-	Jätevesi	8.8.2018	-	-	60.3095	25.5516
189	Porvoo	Purku 2	-	-	Pintavesi	8.8.2018	-	-	60.3204	25.5336
190	Porvoo	Purku 1	-	-	Jätevesi	28.11.	-	-	60.3095	25.5516
191	Porvoo	Purku 2	-	-	Pintavesi	28.11.	-	-	60.3204	25.5336
192	Porvoo	Purku 1	-	-	Jätevesi	25.10.	-	-	60.3095	25.5516
193	Porvoo	Purku 2	-	-	Pintavesi	25.10.	-	-	60.3204	25.5336
194	Porvoo	G3a3	750-2018-00008359	-	Pohjavesi	8.10.2018	-	-	60.3018	25.5260
195	Porvoo	K3a4	750-2018-00008360	-	Pohjavesi	8.10.2018	-	-	60.3019	25.5258
196	Porvoo	G3a3	-	-	Pohjavesi	19.4.2016	-	-	60.3018	25.5260
197	Porvoo	K3a4	-	-	Pohjavesi	19.4.2016	-	-	60.3019	25.5258
198	Porvoo	G3a3	17TP-01126	-	Pohjavesi	17.5.2017	-	-	60.3018	25.5260
199	Porvoo	K3a4	17TP-01127	-	Pohjavesi	17.5.2017	-	-	60.3019	25.5258
200	Porvoo	G3a3	17TP-02526	-	Pohjavesi	12.9.2017	-	-	60.3018	25.5260
201	Porvoo	K3a4	17TP-02527	-	Pohjavesi	12.9.2017	-	-	60.3019	25.5258
202	Porvoo	G3a3	18SL-03875	-	Pohjavesi	21.5.2018	-	-	60.3018	25.5260
203	Porvoo	K3a4	18SL-03876	-	Pohjavesi	21.5.2018	-	-	60.3019	25.5258
204	Porvoo	Purku 3	H18017565	-	Pintavesi	17.11.2018	-	-	60.2998	25.5459
205	Porvoo	Purku 3	H18015329	-	Pintavesi	20.11.2018	-	-	60.2998	25.5459
206	Porvoo	Purku 3	H18011765	-	Pintavesi	27.9.2018	-	-	60.2998	25.5459

Taulukko 2. Kuopion tutkimuskohteen tulokset.

Näyte- Id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N- EtFOSA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA
2	Sedimentti (oja)	µg/kg k.p.	0,021	8,44	12,3	0,126	<0,05	0,18	0,59	1,45	0,354	0,561
3	Sedimentti (oja)	µg/kg k.p.	0,0488	23,4	34,3	0,345	0,883	0,475	1,41	5,71	1,31	1,39
37	Pintavesi	ng/l	<2,0	1430	190	<5,0	258	60,4	34,4	<5,0	<4,0	441
38	Pintavesi	ng/l	<0,30	2,07	<0,30	<1,0	5,94	2,45	<0,30	<1,0	<0,80	6,36
39	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,74	<0,30	3,25	6,01	2,26	<0,30	<1,0	<0,80	6,32
45	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,65	<0,30	<1,0	4,76	2,05	<0,30	<1,0	<0,80	5,71
47	Pintavesi	ng/l	<2,0	672	75,9	<5,0	152	26,1	28,3	<5,0	<4,0	265
49	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,14	<0,30	<1,0	4,98	2,08	<0,30	<1,0	<0,80	4,89
99	Pintavesi	ng/l	6,22	2880	249	<5,0	222	49,4	63	<2,0	<2,0	403
101	Pintavesi	ng/l	<0,20	<0,20	<0,20	<1,0	<1,0	0,819	<0,20	<0,40	<0,40	1,54
103	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,713	<0,10	<0,50	2,8	1,57	<0,10	<0,20	<0,20	4,05
104	Pintavesi	ng/l	<0,10	<0,10	0,17	<0,50	<0,50	0,23	0,167	<0,20	<0,20	0,466
105	Pintavesi	ng/l	<0,10	7,73	0,156	<0,50	3,24	1,25	0,399	<0,20	<0,20	3,87
51	Pintavesi	ng /POCIS	1,88	1370	151	<0,3	4,59	23,2	14,6	1,57	1,45	100
52	Pintavesi	ng /POCIS	3,07	1660	162	<0,3	5,04	27,4	18,8	1,56	1,49	130
53	Pintavesi	ng /POCIS	<0,1	1,42	<0,1	<0,1	<0,4	1,57	0,376	<0,1	<0,1	5,61
54	Pintavesi	ng /POCIS	<0,1	1,52	<0,1	<0,1	<0,4	1,61	0,343	<0,1	<0,1	5,61
55	Pintavesi	ng /POCIS	<0,1	1,31	<0,1	<0,1	<0,4	1,75	0,341	<0,1	<0,1	6,08
56	Pintavesi	ng /POCIS	<0,1	1,2	<0,1	<0,1	<0,4	1,74	0,391	<0,1	<0,1	5,85

Taulukko 3. Joroisten tutkimuskohteen tulokset.

Näyte- Id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N- EtFOSA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA
4	Maa	µg/kg k.p.	0,0368	99,4	164	0,478	4,57	0,583	9,59	8,5	97,9	1,72
5	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,118	0,186	<0,10	0,509	<0,05	0,0933	<0,05	<0,10	0,306
6	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,31	0,374	<0,10	1,38	<0,05	0,308	<0,05	0,125	0,981
7	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	2,38	1,21	<0,10	1,85	0,054	1,77	0,304	0,545	1,51
8	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,141	0,128	<0,10	0,889	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10	0,184
9	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,0673	0,047	<0,10	0,072	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10	<0,05
10	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,116	0,0707	<0,10	0,203	<0,05	0,09	<0,05	<0,10	<0,05
11	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,404	0,0657	<0,10	0,117	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10	<0,05
12	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	1,47	0,886	<0,10	1,78	2,76	0,43	0,068	0,447	2,33
109	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,0326	<0,01	<0,10	0,231	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10	0,406
143	Ahven	µg/kg t.p.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,15	<0,040	<0,030	0,348	0,213	<0,020	<0,015
144	Ahven	µg/kg t.p.	<0,020	<0,020	0,0276	<0,30	<0,080	<0,060	0,456	0,18	<0,040	<0,030
145	Ahven	µg/kg t.p.	<0,010	<0,010	0,0187	<0,15	<0,040	<0,030	0,43	0,239	<0,020	<0,015
1	Liero	µg/kg t.p.	NA	NA	NA	NA	1,2	9,23	0,203	0,475	0,551	0,284
110	Liero	µg/kg t.p.	<0,020	<0,020	2,04	0,0495	1,43	20,2	0,422	0,294	0,537	2,78
31	Lysimetriveresi	ng/l	<80	60400	17800	<100	3780	407	867	<200	393	4510
32	Lysimetriveresi	ng/l	<80	57200	10300	<100	3670	347	580	<200	161	3990
33	Lysimetriveresi	ng/l	<80	43200	2490	<100	2520	300	124	<200	<150	2720

Taulukko 2. Jatkoa.

PFHpS	PFHxA	PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTTrDA	PFUdA
0,189	2,02	0,288	1,55	8,45	1,32	<0,20	36,8	0,802	0,721	1,24	35,9	31,8
0,474	3,42	1,11	2,96	21,7	2,32	<0,20	80,1	2,77	2,48	5,07	235	81
58,5	886	<5,0	692	3290	530	<5,0	3750	4,67	1280	<5,0	16,1	394
0,508	15,2	<1,0	13	18,4	6,07	<1,0	15,5	0,112	18,7	<1,0	<1,0	0,545
0,379	14,4	<1,0	12,1	15,4	5,28	<1,0	21,3	0,136	17	<1,0	<1,0	0,41
0,332	11,9	<1,0	12,5	17,5	4,9	<1,0	14,5	1,57	14,8	<1,0	<1,0	0,339
30,2	465	<5,0	346	2300	317	<5,0	2180	1,81	760	<5,0	8,05	405
0,329	11,1	<1,0	10,6	13,2	3,93	<1,0	13,5	<0,10	13,2	<1,0	<1,0	0,367
63,4	699	<2,5	505	2360	556	<5,0	1680	2,56	1090	<2,5	10,7	547
<0,20	3,39	<0,50	4,08	2,45	1,88	<1,0	5,22	<0,40	2,96	<0,50	<0,50	<0,20
0,468	8,93	<0,25	9,56	12,6	3,43	<0,50	15,9	<0,20	9,79	<0,25	<0,25	0,997
<0,10	0,467	<0,25	0,342	0,441	0,722	<0,50	1,89	<0,20	0,479	<0,25	<0,25	<0,10
0,3	9,41	<0,25	4,89	13	5,7	<0,50	13,2	<0,20	10,4	<0,25	<0,25	3,21
35,2	134	<0,3	378	1300	144	<0,3	2230	4,85	129	<0,3	10,6	222
45,4	158	<0,3	477	1560	190	<0,3	2760	5,37	149	<0,3	12,1	267
0,952	8,09	<0,1	23,1	31	7,42	<0,1	36,1	<0,1	2,66	<0,1	<0,1	1,42
0,934	8,8	<0,1	23,3	33	7,31	<0,1	35,3	<0,1	2,84	<0,1	<0,1	1,42
0,98	9,32	<0,1	22,9	31,4	7,12	<0,1	31,5	<0,1	2,72	<0,1	<0,1	1,23
1,01	9,08	<0,1	24	30,5	7,13	<0,1	38,1	0,127	2,74	<0,1	<0,1	2,14

Taulukko 3. Jatkoa.

PFHpS	PFHxA	PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTTrDA	PFUdA
4,98	4,54	0,651	12,7	4,28	15,6	<0,20	1500	443	3,57	3,27	19,1	36,5
<0,10	0,376	<0,20	0,211	0,382	0,339	<0,20	6,39	0,229	1,18	<0,10	<0,05	0,147
<0,10	1,44	<0,20	0,446	1,06	0,772	<0,20	7,91	1,02	3,39	<0,10	0,056	0,295
<0,10	1,87	<0,20	0,948	2,31	0,905	<0,20	28,3	2,17	6,69	<0,10	0,198	2,11
<0,10	0,12	<0,20	0,312	0,249	0,147	<0,20	3,9	0,259	0,184	<0,10	0,0505	0,121
<0,10	0,101	<0,20	0,506	0,086	0,0517	<0,20	2,19	0,0647	0,137	<0,10	<0,05	<0,05
<0,10	0,0797	<0,20	0,152	0,156	<0,05	<0,20	5,12	0,0897	0,21	<0,10	<0,05	0,107
<0,10	0,099	<0,20	0,964	0,124	0,0943	<0,20	14,9	0,114	0,177	<0,10	0,0697	0,24
0,979	5,14	<0,20	14,1	1,61	2,89	<0,20	69,6	1,6	5,37	<0,10	0,0597	0,514
<0,10	0,307	<0,02	1,22	0,237	0,415	<0,02	5,73	0,0676	0,362	<0,10	<0,05	0,168
0,0128	<0,015	<0,15	<0,010	0,0931	<0,010	<0,15	NA	0,0207	<0,030	0,0437	0,477	0,86
<0,020	<0,030	<0,30	0,022	0,108	0,0258	<0,30	NA	0,065	<0,060	<0,080	0,359	0,827
0,0477	<0,015	<0,15	0,0584	0,168	0,0143	<0,15	NA	0,144	<0,030	0,0551	0,501	0,903
0,0486	0,325	<0,05	77,8	0,296	0,385	<0,05	88,4	NA	0,529	0,371	1,29	0,781
0,112	1,96	<0,05	39,6	1,25	<0,02	<0,05	104	1,15	4,4	<0,05	1,32	2,65
756	10200	<200	11500	1990	14300	<200	145000	11400	14500	<200	<200	455
606	9710	<200	8690	1650	11000	<200	101000	4970	14800	<200	<200	86,7
129	6980	<200	5320	636	7090	<200	22800	1520	9320	<200	<200	<80

Taulukko 3. Jatkoa.

Näyte- Id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N- EtFOSA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA
72	Lysimetrivesi	ng/l	<80	31100	12500	<100	988	80,7	580	<200	283	1110
73	Lysimetrivesi	ng/l	<80	47300	16600	<100	1420	122	911	<200	535	1410
74	Lysimetrivesi	ng/l	<80	47400	8200	<100	1740	219	317	<200	<150	1860
93	Lysimetrivesi	ng/l	<80	9440	7040	<100	256	<80	528	<200	<150	465
94	Lysimetrivesi	ng/l	<80	8350	6660	<100	251	<80	308	<200	<150	439
95	Lysimetrivesi	ng/l	<80	10600	4940	<100	293	<80	351	<200	<150	531
114	Lysimetrivesi	ng/l	<80	30200	14200	<100	987	97,3	732	<200	<150	3060
115	Lysimetrivesi	ng/l	<80	39400	15000	<100	1320	126	1160	<200	<150	3190
116	Lysimetrivesi	ng/l	<80	33800	19100	<100	1400	147	1790	<200	<150	3770
40	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,2	<0,30	<1,0	2,77	9,25	<0,30	<1,0	<0,80	2,41
41	Pintavesi	ng/l	15,9	3790	158	<6,0	810	326	13,5	<6,0	3,55	1340
42	Pintavesi	ng/l	<0,30	11,9	<0,30	<1,0	2,99	2,29	<0,30	<1,0	<0,80	3,82
43	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,06	<0,30	<1,0	1,09	<0,30	<0,30	<1,0	<0,80	0,314
44	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,37	<0,30	<1,0	3,76	9,8	<0,30	<1,0	<0,80	3,18
46	Pintavesi	ng/l	4,69	3580	72,6	<6,0	899	413	7,24	<6,0	4,06	1320
48	Pintavesi	ng/l	<0,30	8,4	<0,30	<1,0	1,76	1,13	<0,30	<1,0	<0,80	1,78
50	Pintavesi	ng/l	<0,30	1,1	<0,30	<1,0	1,07	<0,30	<0,30	<1,0	<0,80	0,396
100	Pintavesi	ng/l	<0,20	31,3	1,36	<1,0	4,52	9,53	0,365	<0,40	<0,40	10,8
102	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,293	<0,10	<0,50	2,99	14,4	<0,10	<0,20	<0,20	3,31
106	Pintavesi	ng/l	<65	10200	66,7	<80	345	152	<65	<130	<130	622
107	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,983	0,333	<0,50	<0,50	0,273	<0,10	<0,20	<0,20	0,397
108	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,521	<0,10	<0,50	<0,50	0,208	<0,10	<0,20	<0,20	0,439
146	Pintavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	0,525	0,113	<0,10	<0,20	<0,20	0,381
147	Pintavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	0,127	<0,10	<0,20	<0,20	0,32
148	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,106	<0,10	<0,50	<0,50	0,162	<0,10	<0,20	<0,20	0,436
57	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	0,313	<0,1	<0,1	<0,4	22,8	0,235	<0,1	<0,1	6,11
58	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	0,163	<0,1	<0,1	<0,4	16,6	0,179	<0,1	<0,1	5,05
59	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,4	17,5	0,211	<0,1	<0,1	5,29
60	Pintavesi	ng/POCIS	2,77	7350	111	<0,6	15,1	103	13,9	0,257	15,3	253
61	Pintavesi	ng/POCIS	4,32	10200	157	<0,6	20,6	204	26,3	0,257	38,1	466
62	Pintavesi	ng/POCIS	4,98	12700	251	<0,6	34,7	222	42,3	0,362	82,9	574
63	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	34,7	1,38	<0,1	<0,4	8,79	0,341	<0,1	0,117	10,5
64	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	37,6	1,8	<0,1	<0,4	10,3	0,516	<0,1	0,251	15,1
65	Pintavesi	ng/POCIS	<0,1	38,5	1,79	<0,1	<0,4	11,3	0,536	<0,1	0,135	14,1
66	Pintavesi	ng/POCIS	<0,03	0,439	<0,03	<0,03	<0,1	0,119	0,0538	<0,03	<0,03	0,298
67	Pintavesi	ng/POCIS	<0,03	0,438	<0,03	<0,03	<0,1	0,0754	0,0737	<0,03	<0,03	0,329
68	Pintavesi	ng/POCIS	<0,03	0,409	<0,03	<0,03	<0,1	0,0752	0,05	<0,03	<0,03	0,296

Taulukko 3. Jatkoa.

PFHpS	PFHxA	PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTrDA	PFUdA
186	1560	<200	2840	769	3930	<200	94800	4930	4470	<200	<200	195
346	2700	<200	4110	1160	5230	<200	133000	8750	7790	<200	<200	104
391	3960	<200	5750	1310	6220	<200	72200	2390	10300	<200	<200	90,7
86	799	<200	994	392	2210	<200	45800	4360	553	<200	<200	128
<80	621	<200	712	369	1690	<200	46000	5570	552	<200	<200	<80
125	791	<200	1290	407	2260	<200	40000	2810	663	<200	<200	<80
135	4050	<200	4030	1610	12500	<200	84500	7680	2590	<200	<200	381
142	4440	<200	4690	2150	14000	<200	89200	8500	3720	<200	<200	105
289	5530	<200	5440	2100	14200	<200	157000	11400	3990	<200	<200	349
2	11	<1,0	97	7,22	6,89	<1,0	17,2	0,146	3,28	<1,0	<1,0	<0,30
305	4460	<6,0	5640	138	2530	<6,0	19800	139	3800	<6,0	<6,0	<3,0
1,59	10,2	<1,0	27,2	2,51	6,77	<1,0	59,5	0,15	7,34	<1,0	<1,0	<0,30
<0,30	0,206	<1,0	0,303	0,329	0,413	<1,0	0,855	0,128	<0,30	<1,0	<1,0	<0,30
2,3	12,4	<1,0	100	7,35	7,17	<1,0	20,1	0,156	3,77	<1,0	<1,0	<0,30
187	4570	<6,0	4790	106	2150	<6,0	7280	128	4120	<6,0	<6,0	<3,0
0,551	5,27	<1,0	12,9	1,38	3,29	<1,0	43,2	0,178	4,26	<1,0	<1,0	<0,30
<0,30	0,367	<1,0	0,352	0,289	0,398	<1,0	1,63	0,215	<0,30	<1,0	<1,0	<0,30
7,07	27,4	<0,50	121	11,3	21,5	<1,0	189	0,521	19,1	<0,50	<0,50	0,326
4,6	14,4	<0,25	158	14,6	9,17	<0,50	33,3	<0,20	4,75	<0,25	<0,25	<0,10
191	1710	<160	3160	216	1530	<160	20000	<130	1510	<160	<160	<65
<0,10	0,89	<0,25	2,45	0,64	0,993	<0,50	6,08	<0,20	0,726	<0,25	<0,25	<0,10
<0,10	0,484	<0,25	1,1	0,241	0,468	<0,50	3,99	<0,20	0,439	<0,25	<0,25	<0,10
<0,10	0,311	<0,50	0,238	0,18	0,39	<0,50	0,505	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,15
<0,10	0,274	<0,50	0,229	0,195	0,306	<0,50	0,435	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,15
<0,10	0,326	<0,50	0,247	0,242	0,413	<0,50	0,354	<0,20	0,152	<0,50	<0,50	<0,15
9,28	18,5	<0,1	386	28,3	22,4	<0,1	64	0,105	1,17	<0,1	<0,1	<0,1
8,57	14,8	<0,1	305	25,8	18,7	<0,1	60,7	0,153	1,16	<0,1	<0,1	<0,1
8,59	15,4	<0,1	323	26,6	20	<0,1	60	0,125	1,37	<0,1	<0,1	<0,1
263	510	<0,6	2520	113	684	<0,6	22000	161	257	<0,6	<0,6	3,46
515	982	<0,6	4410	185	1230	<0,6	37400	262	432	<0,6	<0,6	4,62
1050	958	<0,6	6500	312	1900	<0,6	63900	354	467	<0,6	<0,6	7,68
9,62	24,4	<0,1	172	10,3	27,3	<0,1	402	1,44	7,11	<0,1	<0,1	0,137
13,6	29,8	<0,1	224	13,2	38,3	<0,1	560	2,12	7,89	<0,1	<0,1	0,228
14,4	31,9	<0,1	222	14	35,4	<0,1	587	2,19	9,1	<0,1	<0,1	0,175
0,0458	0,241	<0,03	1,01	0,372	0,538	<0,03	2,63	<0,03	<0,06	<0,03	<0,03	<0,03
0,043	0,354	<0,03	1,05	0,463	0,588	<0,03	2,39	<0,03	<0,06	<0,03	<0,03	<0,03
0,0378	0,217	<0,03	0,993	0,399	0,495	<0,03	2,45	<0,03	<0,06	<0,03	<0,03	<0,03

Taulukko 4. Joensuun tutkimuskohteen tulokset.

Näyte- Id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N- EtFOSA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA
149	Lysimetrimaa	µg/kg k.p.	< 2,0	54,4	371	0,483	0,952	0,0804	83,3	106	39,2	2,76
150	Lysimetrimaa	µg/kg k.p.	< 2,0	48,5	253	0,431	1,06	0,118	57,9	69,7	28,4	3,02
151	Lysimetrimaa	µg/kg k.p.	0,201	65,5	227	1,15	1,7	0,181	62,3	82,8	26,8	4,82
13	Maa	µg/kg k.p.	0,0182	70,9	184	0,71	4,37	0,417	50,3	49,8	56,6	2,55
14	Maa	µg/kg k.p.	0,0125	0,48	0,605	<0,10	0,381	<0,05	2,81	5,1	1,92	1,05
15	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,195	0,101	<0,10	0,388	<0,05	1,01	1,21	0,85	0,181
16	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,0843	0,052	<0,10	0,444	0,0849	3	3,62	1,59	0,247
17	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	1,12	0,606	<0,10	0,875	0,315	2,53	2,24	4,66	0,564
18	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	1,22	0,594	<0,10	0,96	0,316	2,63	2,24	5,2	0,672
19	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	1,06	0,528	<0,10	0,872	0,301	2,57	2,31	4,48	0,624
20	Maa	µg/kg k.p.	0,016	0,996	0,502	<0,10	0,881	0,308	2,15	1,74	<0,10	0,808
21	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,0983	0,088	<0,10	0,159	<0,05	0,284	0,151	0,101	0,14
22	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,179	0,166	<0,10	0,198	<0,05	0,213	0,0663	<0,10	<0,05
23	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,0597	0,0533	<0,10	0,0977	<0,05	0,258	0,0683	<0,10	<0,05
24	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,089	0,0903	<0,10	2,09	<0,05	0,162	0,105	<0,10	0,061
27	Maa	µg/kg k.p.	<0,01	0,576	0,362	<0,10	0,481	0,169	2,28	1,44	3,79	0,558
34	Lysimetrivesi	ng/l	<80	29800	10400	<100	1200	119	1590	<200	<150	2270
35	Lysimetrivesi	ng/l	<80	26800	689	<100	1820	149	120	<200	<150	2780
36	Lysimetrivesi	ng/l	<80	20300	547	<100	1230	92	<80	<200	<150	2120
75	Lysimetrivesi	ng/l	<80	24700	8120	<100	553	<80	991	<200	<150	984
76	Lysimetrivesi	ng/l	<80	26400	5520	<100	1160	<80	841	<200	<150	1460
77	Lysimetrivesi	ng/l	<80	23100	3760	<100	969	<80	320	<200	<150	1430
90	Lysimetrivesi	ng/l	<80	9330	6000	<100	204	<80	1640	<200	<150	580
91	Lysimetrivesi	ng/l	<80	5590	3800	<100	140	<80	793	<200	<150	405
92	Lysimetrivesi	ng/l	<80	7030	2730	<100	179	<80	337	<200	<150	497
111	Lysimetrivesi	ng/l	<80	27200	18200	<100	507	<80	4070	<200	<150	2690
112	Lysimetrivesi	ng/l	<80	30600	19300	<100	921	<80	6080	<200	<150	4030
113	Lysimetrivesi	ng/l	<80	34500	11400	<100	808	<80	2950	<200	<150	4810
131	Pintavesi	ng/l	<0,20	177	22	<1,0	10,1	1,53	5,94	<0,40	0,667	17,1
132	Pintavesi	ng/l	<0,10	0,651	<0,10	<0,50	0,806	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,686
78	Pohjavesi	ng/l	<1,0	43,7	<1,5	<6,0	9,31	8,9	1,93	<3,0	<3,0	2,55
79	Pohjavesi	ng/l	<0,20	51,3	8,94	<1,2	47,8	2,38	4,44	0,824	1,93	22,4
80	Pohjavesi	ng/l	<1,0	138	3,03	<6,0	20,1	10,6	4,9	<3,0	<3,0	5,23
81	Pohjavesi	ng/l	<1,0	19,2	<1,5	<6,0	15	15	<1,0	<3,0	<3,0	14,4
82	Pohjavesi	ng/l	<0,20	55,3	9,22	<1,2	48,8	2,17	4,38	1,12	1,81	22,7
83	Pohjavesi	ng/l	<0,20	7,63	<0,30	<1,2	14,3	13,7	<0,20	<0,60	<0,60	22,2
84	Pohjavesi	ng/l	<0,20	6,88	<0,30	<1,2	14,8	15	<0,20	<0,60	<0,60	29
85	Pohjavesi	ng/l	<0,20	61,4	8,23	<1,2	45,2	2,31	4,73	<0,60	2,38	23
120	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,151	<0,10	<0,50	<0,50	1,18	<0,10	<0,20	<0,20	4,08
121	Pohjavesi	ng/l	<0,20	716	22,9	<1,0	30,9	5,16	15,4	0,515	1,22	78,7
122	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,203	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,124
123	Pohjavesi	ng/l	<0,20	11,9	<0,20	<1,0	13,9	9,73	<0,20	<0,40	<0,40	63,8
124	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,165	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
125	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,39	0,106	<0,50	1,23	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,174
127	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,184	0,124	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
128	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,164	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,137
129	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,272	1,28	3,01	<0,50	<0,10	2,07	2,79	3,19	<0,10
130	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,186	<0,10	<0,50	0,824	2,16	0,164	<0,20	<0,20	2,9
133	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,247	<0,10	<0,50	<0,50	0,393	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
134	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,28	<0,10	<0,50	0,96	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,293
135	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,253	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
136	Pohjavesi	ng/l	<0,67	2,7	<0,67	<3,3	10	4,8	5,07	<1,3	<1,3	11,1
137	Pohjavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
138	Pohjavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	0,123
139	Pohjavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
140	Pohjavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
141	Pohjavesi	ng/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10
142	Pohjavesi	ng/l	<0,10	0,211	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,20	<0,10

Taulukko 4. Jatkoa.

PFHpS	PFHxA	PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTTrDA	PFUdA
1,19	7,62	12,1	8,5	35,5	19,7	< 8,0	1520	577	2,44	46,5	319	186
0,882	7,83	6,9	8,93	25,7	15,6	< 8,0	964	390	3,15	26,6	221	120
1,47	11,2	7,79	12,9	33,1	23,1	< 8,0	1010	394	4,54	36	296	120
6,49	4,34	14,8	14,5	33,8	11	0,55	1380	310	2,66	32,5	263	130
0,327	1,43	<0,20	2,39	2,1	2,74	<0,20	78,5	77,2	0,712	1,04	9,39	15,3
<0,10	0,397	<0,20	1,5	1,14	0,145	<0,20	16,5	0,864	0,608	0,244	2,55	8,53
0,223	1,24	<0,20	4,9	1,7	0,279	<0,20	47,7	2,61	0,58	0,734	6,56	15,8
0,333	2,58	<0,20	9,11	2,36	0,973	<0,20	104	7,37	1,26	0,666	5,7	17,1
0,277	2,53	<0,20	7,94	2,23	1,02	<0,20	109	7,21	1,16	0,521	5,97	16
0,325	2,5	0,225	8,98	2,2	0,9	<0,20	115	6,82	1,23	0,475	5,94	17,5
0,982	4,92	<0,20	13,2	4,51	1,44	<0,20	106	6,27	1,59	0,551	4,45	11,2
<0,10	0,194	<0,20	0,451	0,616	0,0683	<0,20	3,6	0,441	0,224	<0,10	0,592	2
<0,10	0,139	<0,20	0,262	0,459	0,0897	<0,20	3,05	0,251	0,296	<0,10	0,298	0,764
<0,10	0,146	<0,20	0,28	0,261	0,064	<0,20	3,04	0,132	<0,05	<0,10	0,246	0,632
<0,10	0,0673	<0,20	<0,05	0,0843	0,084	<0,20	2,18	0,176	0,18	<0,10	0,294	0,862
0,551	1,71	<0,20	10,2	4,75	1,21	<0,20	167	4,2	0,65	0,293	3,97	12,6
147	4250	<200	3170	3640	5050	<200	40000	4630	3440	<200	<200	425
<80	5370	<200	3360	1470	4290	<200	4410	704	5980	<200	<200	<80
<80	4040	<200	2010	716	2870	<200	2400	735	3640	<200	<200	<80
84	1240	<200	1690	1540	2190	<200	24200	1630	2570	<200	<200	237
226	2220	<200	2870	3620	3790	<200	23900	1560	6670	<200	<200	<80
<80	1870	<200	2050	1920	2700	<200	10900	900	5110	<200	<200	<80
85,3	912	<200	981	1070	1440	<200	21100	1700	503	<200	<200	189
86,7	456	<200	593	1150	972	<200	15300	1640	321	<200	<200	<80
<80	533	<200	810	1100	1240	<200	9030	917	459	<200	<200	<80
141	3010	<200	2350	6040	7070	<200	56600	6030	1060	<200	<200	1280
178	4470	<200	2460	5130	8270	<200	65300	6760	2470	<200	<200	1350
129	3770	<200	2790	6660	10100	<200	46700	5770	2070	<200	<200	295
2,26	39,2	<1,0	40,2	36,6	32,2	<1,0	304	17,5	23,4	<1,0	1,06	66,3
<0,10	0,489	<0,50	0,136	0,314	0,461	<0,50	4,23	<0,20	0,38	<0,50	<0,50	<0,10
5,83	14	<3,0	65,9	35,3	9,16	<3,0	2560	<3,0	31,5	<3,0	<3,0	19
2,62	36,6	<0,60	88,5	5,84	15,8	<0,60	301	164	95,5	<0,60	2,21	26,6
6,41	29,1	<3,0	117	33	12,5	<3,0	3500	<3,0	69,5	<3,0	<3,0	47,9
1,89	47,9	<3,0	405	17,5	67,7	<3,0	<1,0	<3,0	36,2	<3,0	<3,0	<1,0
1,93	35,8	<0,60	88,2	6,03	14,7	<0,60	262	119	85,9	<0,60	4,17	27,1
1,42	39,9	<0,60	534	13,2	52	<0,60	<0,20	<0,60	28,7	<0,60	<0,60	<0,20
2,19	41,5	<0,60	538	14,9	68,7	<0,60	<0,20	<0,60	33,2	<0,60	<0,60	<0,20
2,32	38,5	<0,60	82,3	5,46	15,8	<0,60	269	61	99,5	<0,60	14,4	26,4
<0,10	1,99	<0,50	11,9	<0,10	1,08	<0,50	0,376	<0,20	0,348	<0,50	<0,50	<0,10
10,7	112	<1,0	190	82,9	191	<1,0	443	24,8	114	<1,0	7,12	81,2
<0,10	0,19	<0,50	0,585	<0,10	0,263	<0,50	0,281	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
1,5	92,2	<1,0	288	29,5	140	<1,0	6,93	<0,40	49,8	<1,0	<1,0	<0,20
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	0,114	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	0,131	<0,50	0,14	0,208	1,18	<0,50	2,59	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	0,207	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	0,296	<0,50	0,443	<0,10	0,811	<0,50	0,107	<0,20	0,107	<0,50	<0,50	<0,10
0,261	<0,10	<0,50	<0,10	0,834	0,133	<0,50	1,58	1,78	<0,10	<0,50	3,14	3,14
<0,10	2,77	<0,50	3,45	0,718	2,57	<0,50	2,2	<0,20	2,77	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	0,11	<0,50	0,246	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	0,187	<0,50	<0,10	0,206	1,23	<0,50	2,03	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	0,111	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
1,52	32,3	<3,3	53,3	69,3	13,3	<3,3	1530	<1,3	50,5	<3,3	<3,3	48,6
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	0,108	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	0,142	0,227	<0,50	0,31	<0,20	0,154	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10
<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,50	<0,10	<0,20	<0,10	<0,50	<0,50	<0,10

Taulukko 5. Porvoon tutkimuskohteen tulokset.

Näyte- id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N-ETFOA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA	PFHpS	PFHxA
152	Lysimetrimaa	µg/kg k.p.	< 50	93,8	14,9	< 100	< 50	8,32	1,92	< 50	18,9	< 50	9,6	33,3
153	Lysimetrimaa	µg/kg k.p.	< 50	126	33,7	< 100	< 50	23,9	13,2	< 50	26,8	< 50	13,4	51,3
25	Maa	µg/kg k.p.	0,462	370	97,6	3,9	131	167	30	7,48	431	23,2	1130	222
86	Ahven	µg/kg t.p.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,15	<0,10	<0,030	0,426	0,0677	0,0191	<0,015	0,0232	<0,015
87	Ahven	µg/kg t.p.	<0,010	0,0131	<0,010	<0,15	<0,10	<0,030	1,57	0,226	0,0365	<0,015	0,0855	<0,015
88	Vimpa	µg/kg t.p.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,15	<0,10	<0,030	0,416	<0,030	0,02	<0,015	0,0565	<0,015
89	Vimpa	µg/kg t.p.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,15	<0,10	<0,030	0,453	0,0485	0,0205	<0,015	0,0372	<0,015
166	Jätevesi	ng/l	NA	23	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	19
167	Jätevesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	17
168	Jätevesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	40,1
184	Jätevesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5	20	NA
186	Jätevesi	ng/l	NA	1	NA	NA	29	25	11	NA	NA	6	2	21
188	Jätevesi	ng/l	NA	2	0,7	NA	16	1	5	NA	NA	4	16	6
190	Jätevesi	ng/l	NA	14	2	NA	<5	<5	5	NA	NA	7	3	<10
192	Jätevesi	ng/l	NA	4	0,9	NA	<5	<1	0,7	NA	NA	<5	<0,5	<50
28	Lysimettrivesi	ng/l	375	304000	15400	<100	48100	63600	3400	<200	9180	6750	108000	112000
29	Lysimettrivesi	ng/l	355	428000	12400	<100	52600	67700	2750	<200	1160	16300	154000	251000
30	Lysimettrivesi	ng/l	224	565000	7860	<100	59500	73300	2070	<200	919	16600	112000	248000
69	Lysimettrivesi	ng/l	<80	77500	29600	<100	3820	9880	6420	373	7020	2660	44100	29100
70	Lysimettrivesi	ng/l	<80	65000	10500	<100	4920	13600	3760	<200	2280	3130	25700	35700
71	Lysimettrivesi	ng/l	<80	69000	10200	<100	6110	16400	2800	<200	1040	3750	27500	38200
96	Lysimettrivesi	ng/l	<80	7110	3390	<100	471	1140	1050	<200	<150	799	3050	7760
97	Lysimettrivesi	ng/l	<80	3530	3530	<100	483	1190	1780	<200	<150	746	3470	7650
98	Lysimettrivesi	ng/l	<80	10900	4960	<100	529	1580	1540	<200	<150	639	4380	7720
117	Lysimettrivesi	ng/l	<80	25000	4250	<100	2120	3980	1150	<200	<150	3770	1370	26300
118	Lysimettrivesi	ng/l	<80	22300	3530	<100	1790	4570	1050	<200	<150	2750	1470	21700
119	Lysimettrivesi	ng/l	<80	26200	3150	<100	1830	5510	1020	<200	<150	3030	3030	25900
126	Pintavesi	ng/l	<0,10	9,15	<0,10	<0,50	23,8	7,02	0,643	<0,20	<0,20	18,3	3,88	69,4
154	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
155	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
156	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA
157	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
158	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
159	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
160	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
161	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
162	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
163	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
164	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
165	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
169	Pintavesi	ng/l	NA	440	<mr	NA	280	870	16	NA	<mr	270	480	1200
170	Pintavesi	ng/l	NA	410	<mr	NA	250	710	15	NA	<mr	210	380	1000
171	Pintavesi	ng/l	NA	65	2	NA	77	290	16	NA	2	78	200	440

Taulukko 5. Jatkoa.

PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTTrDA	PFUdA	PFUnA	PFOcDA	PFPeS	PFNS	PFTA	PFDoS	PFBuS	PPFBa
< 200	166	9,6	33,6	< 200	3350	61,1	< 50	< 100	< 50	42,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
< 200	382	16,1	39,7	< 200	6530	61,7	< 50	< 100	< 50	47,9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
0,309	896	12,7	103	<0,20	25400	93,8	63,9	1,26	5,07	16,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,15	0,0295	0,315	<0,010	<0,11	6,62	0,0333	<0,030	<0,040	0,192	0,526	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,15	0,109	0,68	<0,010	<0,11	22,4	0,0362	<0,030	<0,040	0,361	1,35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,15	0,123	0,972	0,307	<0,11	8,46	0,0874	<0,030	<0,040	0,0732	0,262	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,15	0,0678	0,368	0,0828	<0,11	8,47	0,0579	<0,030	0,0457	0,0909	0,345	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	45	NA	8	NA	190	NA	37	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	26	NA	5	NA	84	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	49,3	NA	877	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	17	NA	7	NA	44	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	24	0,6	6	NA	50	NA	21	NA	NA	NA	0,9	NA	3	NA	NA	NA	NA	NA
NA	11	10	4	NA	32	NA	63	NA	NA	NA	0,6	NA	2	NA	NA	NA	NA	NA
NA	32	3	10	NA	250	NA	<50	NA	NA	NA	0,7	NA	<0,5	0,6	NA	NA	NA	NA
NA	29	4	7	NA	74	NA	<50	NA	NA	NA	<0,5	NA	3	<0,5	NA	NA	NA	NA
<200	372000	2230	30800	<200	10000000	38900	35400	<200	<200	543	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	600000	2100	82900	<200	8880000	6190	57700	<200	<200	<80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	427000	2900	64300	<200	11300000	2520	58600	<200	<200	<80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	126000	2240	17000	<200	7990000	27200	9600	<200	<200	668	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	134000	1490	15200	<200	9350000	9510	13700	<200	<200	263	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	145000	1430	16600	<200	7620000	6010	15300	<200	<200	156	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	17700	277	2960	<200	3510000	3200	1240	<200	<200	<80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	20100	328	3020	<200	4330000	3530	1400	<200	<200	848	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	25800	384	3280	<200	2320000	4840	1420	<200	<200	<80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	54100	663	11700	<200	472000	4580	5200	<200	<200	<80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	57400	558	10400	<200	469000	4380	4290	<200	<200	83,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<200	71300	598	12300	<200	1190000	4670	5000	<200	<200	203	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,50	91,3	3,29	26,9	<0,50	186	<0,20	101	<0,50	<0,50	<0,10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,8	NA	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	0,7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	2	NA	0,7	NA	6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	2	NA	0,8	NA	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	NA	NA	0,8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	NA	NA	0,6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	0,8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	0,4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	0,6	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	3400	49	500	NA	8400	NA	810	NA	NA	NA	21	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	2800	58	420	NA	6700	NA	690	NA	NA	NA	<mr	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	1300	16	290	NA	42000	NA	200	NA	NA	NA	6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Taulukko 5. Jatkoa.

Näyte-Id	Matriisi	Yks.	4:2 FTS	6:2 FTS	8:2 FTS	N-ElFOSA	PFBA	PFBS	PFDA	PFDoA	PFDS	PFHpA	PFHpS	PFHxA
172	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	14	NA	NA	NA	NA	10	NA	17
173	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	7	9	NA	NA	NA	6	3	15
183	Pintavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	<0,5	4,6	<0,5	<0,5	<0,5	6,9	NA	12
185	Pintavesi	ng/l	NA	52	1	NA	19	22	8	NA	NA	26	NA	74
187	Pintavesi	ng/l	NA	51	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	35	23	110
189	Pintavesi	ng/l	NA	30	NA	NA	NA	13	NA	NA	NA	20	NA	73
191	Pintavesi	ng/l	NA	130	10	NA	27	19	54	NA	NA	34	30	100
193	Pintavesi	ng/l	NA	40	3	NA	24	15	11	NA	NA	27	23	73
174	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	1100	7100	40	<2	<10	1100	1100	6400
175	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	730	3000	30	<2	<10	800	1100	3600
176	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	410	1600	20	<2	<10	500	1200	2100
177	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	480	3200	28	NA	8	480	1500	2500
178	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	260	1100	13	NA	NA	340	880	1300
179	Pohjavesi	ng/l	NA	640	NA	NA	610	3500	26	NA	NA	810	2600	2900
180	Pohjavesi	ng/l	NA	600	NA	NA	300	1900	16	NA	NA	630	1800	2000
181	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	14	27	NA	NA	NA	12	NA	76
182	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	14	27	<0,5	<0,5	<0,5	12	NA	76
194	Pohjavesi	ng/l	5	1800	29	NA	610	1600	24	<0,5	<5	630	1900	3900
195	Pohjavesi	ng/l	<0,5	690	22	NA	220	660	8	<0,5	<5	330	1700	1900
196	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	480	NA	28	NA	8	480	1500	2500
197	Pohjavesi	ng/l	NA	NA	NA	NA	260	NA	13	NA	NA	340	880	1300
198	Pohjavesi	ng/l	NA	5900	NA	NA	640	NA	33	NA	NA	620	3200	3600
199	Pohjavesi	ng/l	NA	4500	NA	NA	310	NA	11	NA	NA	420	1800	2000
200	Pohjavesi	ng/l	4	1900	13	NA	NA	NA	22	NA	NA	490	980	2900
201	Pohjavesi	ng/l	NA	1100	11	NA	NA	NA	9	NA	NA	280	660	1300
202	Pohjavesi	ng/l	10	3200	60	NA	NA	NA	38	NA	NA	680	1900	6500
203	Pohjavesi	ng/l	0,7	920	25	NA	NA	NA	10	NA	NA	260	590	1200
204	Pintavesi	ng/l	NA	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
205	Pintavesi	ng/l	NA	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
206	Pintavesi	ng/l	NA	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Taulukko 5. Jatkoa.

PFHxDA	PFHxS	PFNA	PFOA	PFODA	PFOS	FOSA	PFPeA	PFTeDA	PFTxDA	PFUdA	PFUnA	PFOcDA	PFPeS	PFNS	PFTA	PFDoS	PFBuS	PPFBA
NA	68	NA	23	NA	80	NA	22	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	73	1	23	NA	80	NA	11	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<2	81	1,5	28	NA	110	NA	15	NA	<2	<0,5	NA	<2	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	220	38	60	NA	740	NA	69	NA	NA	NA	1	NA	34	NA	NA	NA	NA	NA
NA	300	37	79	NA	1400	NA	120	NA	NA	NA	NA	NA	30	NA	NA	NA	NA	NA
NA	150	NA	41	NA	780	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	19	4	NA	NA	NA	NA
NA	250	28	89	NA	2000	NA	100	NA	NA	NA	31	NA	28	<5	NA	NA	NA	NA
NA	160	24	57	NA	920	NA	92	NA	NA	NA	3	NA	16	<10	NA	NA	NA	NA
NA	15000	160	3100	NA	39000	NA	1700	NA	NA	NA	<1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	13000	130	2000	NA	33000	NA	880	NA	NA	NA	3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	9300	90	1300	NA	25000	NA	540	NA	NA	NA	6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	11000	180	1500	NA	31000	NA	990	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	5600	230	1100	NA	37000	NA	580	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	7800	85	2100	NA	21000	NA	1700	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	5500	150	2800	NA	18000	NA	900	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	250	2,4	59	NA	1000	NA	19	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<2	250	2,4	59	NA	1000	NA	19	NA	<2	<0,5	NA	<2	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<0,5	6600	110	1800	<0,5	30000	NA	1600	NA	<0,5	NA	8	NA	1900	290	<0,5	<5	NA	NA
<0,5	3700	70	860	<0,5	11000	NA	600	NA	<0,5	NA	7	NA	720	250	<0,5	<5	NA	NA
NA	11000	180	1500	NA	31000	NA	990	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3200	NA
NA	5600	230	1100	NA	37000	NA	580	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1100	NA
NA	12000	130	2000	NA	21000	NA	1600	NA	NA	NA	29	NA	NA	NA	NA	NA	1700	NA
NA	6900	59	1200	NA	15000	NA	910	NA	NA	NA	10	NA	NA	NA	NA	NA	850	NA
NA	11000	86	1200	NA	26000	NA	1400	NA	NA	NA	8	NA	NA	NA	NA	NA	1300	500
NA	5000	51	780	NA	24000	NA	580	NA	NA	NA	4	NA	NA	NA	NA	NA	620	220
NA	13000	91	1800	NA	41000	NA	1900	NA	NA	NA	7	NA	2400	NA	NA	NA	2300	850
NA	5100	51	660	NA	25000	NA	660	NA	NA	NA	6	NA	610	NA	NA	NA	630	230
NA	NA	NA	<1	NA	1,2	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	<1	NA	3,9	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	<1	NA	2,2	<2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Taulukko 6. Referenssimaan tulokset

Näyte-Id	26
Kohde	Referenssi
Matriisi	Maa
Yks.	µg/kg k.p.
PFBA	<0,05
PFBS	<0,05
PFDA	<0,05
PFDoA	<0,05
PFDS	<0,10
PFHpA	<0,05
PFHpS	<0,10
PFHxA	<0,05
PFHxDA	<0,20
PFHxS	<0,05
PFNA	<0,05
PFOA	<0,05
PFODA	<0,20
PFOS	1,11
PFPeA	<0,05
PFTeDA	<0,10
PFTTrDA	<0,05
PFUdA	<0,05

Taulukko 7. Maanäytteiden pitoisuudet alussa ja lopussa [µg/kg k.a].

	Joroinen				Joensuu				Porvoo 3			
	Paloharjoitus-alue	Lysimetrimaat; kokeen lopetus			Paloharjoitus-alue	Lysimetrimaat; kokeen lopetus			Paloharjoitus-alue	Lysimetrimaat; kokeen lopetus		
Näyte / astia	ph-alue	1	2	3	ph-alue	1	2	3	ph-alue	1	2	3
Näytteenotto	5.7.2016	21.6.2017			5.7.2016	21.6.2017			Ekokemiltä	21.6.2017		
Mittausaika	1.8.2016 ja 1.3.2018	1.3.2018			1.8.2016 ja 1.3.2018	1.3.2018			1.8.2016 ja 1.3.2018	1.3.2018		
Massahävikki seulonnassa	Ei mitattu	61,0 %	53,0 %	59,3 %	Ei mitattu	69,4 %	64,1 %	67,5 %	Ei mitattu	68,4 %	61,1 %	60,0 %
Kuiva-aine	61,5 %	89,9 %	87,3 %	90,3 %	81,0 %	91,1 %	90,1 %	91,7 %	81,5 %	90,6 %	88,3 %	87,5 %
PFBA	3,10	< 2,0	< 2,0	< 2,0	2,96	< 2,0	< 2,0	< 2,0	129	< 50	< 50	< 50
PFPeA	5,42	3,23	4,60	5,21	3,07	2,44	3,15	4,54	93,0	< 50	< 50	< 50
PFHxA	9,97	6,53	6,41	8,05	7,40	7,62	7,83	11,2	397	< 50	< 50	51,3
PFHpA	1,91	< 2,0	< 2,0	< 2,0	2,47	2,76	3,02	4,82	23,2	< 50	< 50	< 50
PFOA	18,8	20,9	19,4	26,0	13,2	19,7	15,6	23,1	110	< 50	< 50	< 50
PFNA	4,68	5,47	5,53	6,89	33,8	35,5	25,7	33,1	18,6	< 50	< 50	< 50
PFDA	15,2	13,5	9,02	8,73	58,0	83,3	57,9	62,3	47,0	< 50	< 50	< 50
PFUdA	40,9	35,8	22,0	21,3	125	186	120	120	38,3	< 50	< 50	< 50
PFDaA	10,2	13,5	10,5	11,4	50,2	106	69,7	82,8	7,48	< 50	< 50	< 50
PFTTrDA	16,4	15,2	15,8	16,6	249	319	221	296	5,07	< 50	< 50	< 50
PFTeDA	3,77	6,15	4,65	5,38	26,9	46,5	26,6	36,0	1,26	< 100	< 100	< 100
PFHxDA	0,651	< 8,0	< 8,0	< 8,0	14,9	12,1	< 8,0	< 8,0	0,309	< 200	< 200	< 200
PFODA	<0,20	< 8,0	< 8,0	< 8,0	0,550	< 8,0	< 8,0	< 8,0	<0,20	< 200	< 200	< 200
PFBS	0,583	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,417	< 2,0	< 2,0	< 2,0	167	< 50	< 50	< 50
PFHxS	12,5	8,94	9,58	13,0	13,1	8,50	8,93	12,9	882	166	258	382
PFHpS	4,98	< 4,0	< 4,0	< 4,0	6,49	< 4,0	< 4,0	< 4,0	1130	< 100	< 100	< 100
PFOS	1740	1000	742	709	1460	1520	964	1010	27600	3350	3220	6530
PFDS	72,2	34,2	29,9	25,0	45,3	39,2	28,4	26,8	431	< 100	< 100	< 100
4:2 FTS	0,037	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,018	< 2,0	< 2,0	< 2,0	0,462	< 50	< 50	< 50
6:2 FTS	104	45,8	50,6	57,3	67,9	54,4	48,5	65,5	483	93,8	95,8	126
8:2 FTS	251	203	149	137	241	371	253	227	98,9	< 50	< 50	< 50
FOSA	524	535	431	392	336	577	390	394	100	61,1	52,3	61,7
N-EtFOSA	0,478	< 4,0	< 4,0	< 4,0	0,710	< 4,0	< 4,0	< 4,0	3,90	< 100	< 100	< 100

Taulukko 8. Yhdisteiden pitoisuus maanäytteissä kokeen lopussa verrattuna alussa lysimetreihin lisättyjen maiden kuivapainoa kohti laskettuihin pitoisuuksiin. NA = ei voitu määrittää (pitoisuus alle määrittämissä maanäytteissä ennen ja/tai jälkeen lysimetrikokeen).

	Joroinen			Joensuu			Porvoo		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PFBA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFPeA	60 %	85 %	96 %	79 %	103 %	148 %	NA	NA	NA
PFHxA	65 %	64 %	81 %	103 %	106 %	151 %	NA	NA	13 %
PFHpA	NA	NA	NA	112 %	122 %	195 %	NA	NA	NA
PFOA	111 %	103 %	138 %	149 %	118 %	175 %	NA	NA	NA
PFNA	117 %	118 %	147 %	105 %	76 %	98 %	NA	NA	NA
PFDA	89 %	59 %	57 %	144 %	100 %	107 %	NA	NA	NA
PFUDA	88 %	54 %	52 %	149 %	96 %	96 %	NA	NA	NA
PFDODA	132 %	103 %	112 %	211 %	139 %	165 %	NA	NA	NA
PFTTrDA	93 %	96 %	101 %	128 %	89 %	119 %	NA	NA	NA
PFTeDA	163 %	123 %	143 %	173 %	99 %	134 %	NA	NA	NA
PFHxDA	NA	NA	NA	81 %	NA	NA	NA	NA	NA
PFODA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFBS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFHxS	72 %	77 %	104 %	65 %	68 %	98 %	19 %	29 %	43 %
PFHpS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFOS	58 %	43 %	41 %	104 %	66 %	69 %	12 %	12 %	24 %
PFDS	47 %	41 %	35 %	87 %	63 %	59 %	NA	NA	NA
4:2 FTS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6:2 FTS	44 %	49 %	55 %	80 %	71 %	97 %	19 %	20 %	26 %
8:2 FTS	81 %	60 %	55 %	154 %	105 %	94 %	NA	NA	NA
FOSA	102 %	82 %	75 %	172 %	116 %	117 %	61 %	52 %	61 %
N-EtFOSA	45 %	99 %	33 %	68 %	61 %	NA	NA	NA	NA

Taulukko 9. Yhdisteiden pitoisuudet [ng/l] lysimetrien vesinäytteissä.

Näyte	Joroinen 1				Joroinen 2				Joroinen 3			
Näyte- pvm	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017
Veden määrä (l)	5,6	7,4	8,8	4,6	5,2	7	9	4,6	5	6,6	8,8	4,4
PFBA	3,78	0,99	0,26	0,99	3,67	1,42	0,25	1,32	2,52	1,74	0,29	1,4
PFPeA	14,5	4,47	0,55	2,59	14,8	7,79	0,55	3,72	9,32	10,3	0,66	3,99
PFHxA	10,2	1,56	0,8	4,05	9,71	2,7	0,62	4,44	6,98	3,96	0,79	5,53
PFHpA	4,51	1,11	0,47	3,06	3,99	1,41	0,44	3,19	2,72	1,86	0,53	3,77
PFOA	14,3	3,93	2,21	12,5	11	5,23	1,69	14	7,09	6,22	2,26	14,2
PFNA	1,99	0,77	0,39	1,61	1,65	1,16	0,37	2,15	0,64	1,31	0,41	2,1
PFDA	0,87	0,58	0,53	0,73	0,58	0,91	0,31	1,16	0,12	0,32	0,35	1,79
PFUDA	0,45	0,19	0,13	0,38	0,09	0,1	< 0,08	0,11	< 0,08	0,09	< 0,08	0,35
PFDODA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTTrDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTeDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFHxDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFODA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFBS	0,41	0,08	< 0,08	0,1	0,35	0,12	< 0,08	0,13	0,3	0,22	< 0,08	0,15
PFHxS	11,5	2,84	0,99	4,03	8,69	4,11	0,71	4,69	5,32	5,75	1,29	5,44
PFHpS	0,76	0,19	0,09	0,14	0,61	0,35	< 0,08	0,14	0,13	0,39	0,12	0,29
PFOS	145	94,8	45,8	84,5	101	133	46	89,2	22,8	72,2	40	157
PFDS	0,39	0,28	< 0,15	< 0,15	0,16	0,53	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
4:2 FTS	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
6:2 FTS	60,4	31,1	9,44	30,2	57,2	47,3	8,35	39,4	43,2	47,4	10,6	33,8
8:2 FTS	17,8	12,5	7,04	14,2	10,3	16,6	6,66	15	2,49	8,2	4,94	19,1
FOSA	11,4	4,93	4,36	7,68	4,97	8,75	5,57	8,5	1,52	2,39	2,81	11,4
Et-FOSA	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Taulukko 9. Jatkoa.

Näyte	Joensuu 1				Joensuu 2				Joensuu 3			
Näyte- pvm	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017
Veden määrä (l)	6,2	7,6	8,6	4,9	5,8	7,2	8,6	4,5	5,6	7,2	8,6	4,4
PFBA	1,2	0,55	0,2	0,51	1,82	1,16	0,14	0,92	1,23	0,97	0,18	0,81
PFPeA	3,44	2,57	0,5	1,06	5,98	6,67	0,32	2,47	3,64	5,11	0,46	2,07
PFHxA	4,25	1,24	0,91	3,01	5,37	2,22	0,46	4,47	4,04	1,87	0,53	3,77
PFHpA	2,27	0,98	0,58	2,69	2,78	1,46	0,41	4,03	2,12	1,43	0,5	4,81
PFOA	5,05	2,19	1,44	7,07	4,29	3,79	0,97	8,27	2,87	2,7	1,24	10,1
PFNA	3,64	1,54	1,07	6,04	1,47	3,62	1,15	5,13	0,72	1,92	1,1	6,66
PFDA	1,59	0,99	1,64	4,07	0,12	0,84	0,79	6,08	< 0,08	0,32	0,34	2,95
PFUDA	0,43	0,24	0,19	1,28	< 0,08	< 0,08	< 0,08	1,35	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,29
PFDODA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTTrDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTeDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFHxDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFODA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFBS	0,12	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,15	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,09	< 0,08	< 0,08	< 0,08
PFHxS	3,17	1,69	0,98	2,35	3,36	2,87	0,59	2,46	2,01	2,05	0,81	2,79
PFHpS	0,15	0,08	0,09	0,14	< 0,08	0,23	0,09	0,18	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,13
PFOS	40	24,2	21,1	56,6	4,41	23,9	15,3	65,3	2,4	10,9	9,03	46,7
PFDS	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
4:2 FTS	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
6:2 FTS	29,8	24,7	9,33	27,2	26,8	26,4	5,59	30,6	20,3	23,1	7,03	34,5
8:2 FTS	10,4	8,12	6	18,2	0,69	5,52	3,8	19,3	0,55	3,76	2,73	11,4
FOSA	4,63	1,63	1,7	6,03	0,7	1,56	1,64	6,76	0,73	0,9	0,92	5,77
Et-FOSA	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Taulukko 9. Jatkoa.

Näyte	Porvoo 1				Porvoo 2				Porvoo 3			
Näyte- pvm	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017	2.9.2016	23.11.2016	10.4.2017	16.6.2017
Veden määrä (l)	5,2	7,2	9	4,6	4,6	6,8	9	4,7	4,4	6,4	8,6	4,4
PFBA	48,1	3,82	0,47	2,12	52,6	4,92	0,48	1,79	59,5	6,11	0,53	1,83
PFPeA	35,4	9,6	1,24	5,2	57,7	13,7	1,4	4,29	58,6	15,3	1,42	5
PFHxA	112	29,1	7,76	26,3	251	35,7	7,65	21,7	248	38,2	7,72	25,9
PFHpA	6,75	2,66	0,8	3,77	16,3	3,13	0,75	2,75	16,6	3,75	0,64	3,03
PFOA	30,8	17	2,96	11,7	82,9	15,2	3,02	10,4	64,3	16,6	3,28	12,3
PFNA	2,23	2,24	0,28	0,66	2,1	1,49	0,33	0,56	2,9	1,43	0,38	0,6
PFDA	3,4	6,42	1,05	1,15	2,75	3,76	1,78	1,05	2,07	2,8	1,54	1,02
PFUDA	0,54	0,67	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,26	0,85	0,08	< 0,08	0,16	< 0,08	0,2
PFDODA	< 0,20	0,37	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTTrDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFTeDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFHxDA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFODA	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
PFBS	63,6	9,88	1,14	3,98	67,7	13,6	1,19	4,57	73,3	16,4	1,58	5,51
PFHxS	372	126	17,7	54,1	600	134	20,1	57,4	427	145	25,8	71,3
PFHpS	108	44,1	3,05	1,37	154	25,7	3,47	1,47	112	27,5	4,38	3,03
PFOS	10000	7990	3510	472	8880	9350	4330	469	11300	7620	2320	1190
PFDS	9,18	7,02	< 0,15	< 0,15	1,16	2,28	< 0,15	< 0,15	0,92	1,04	< 0,15	< 0,15
4:2 FTS	0,38	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,36	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,22	< 0,08	< 0,08	< 0,08
6:2 FTS	304	77,5	7,11	25	428	65	3,53	22,3	565	69	10,9	26,2
8:2 FTS	15,4	29,6	3,39	4,25	12,4	10,5	3,53	3,53	7,86	10,2	4,96	3,15
FOSA	38,9	27,2	3,2	4,58	6,19	9,51	3,53	4,38	2,52	6,01	4,84	4,67
Et-FOSA	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Taulukko 10. Yhdisteiden massaosuus lysimetrien vesinäytteissä (n=4). NA = ei voitu määrittää (yhdistettä ei havaittu maanäytteessä ja/tai vesinäytteissä).

	Joroinen			Joensuu			Porvoo		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PFBA	615 %	652 %	574 %	221 %	337 %	264 %	92 %	91 %	99 %
PFPeA	1309 %	1535 %	1378 %	674 %	1294 %	940 %	127 %	172 %	172 %
PFHxA	513 %	518 %	502 %	324 %	395 %	318 %	101 %	162 %	156 %
PFHpA	1457 %	1394 %	1333 %	661 %	803 %	794 %	139 %	204 %	204 %
PFOA	535 %	500 %	459 %	295 %	304 %	283 %	135 %	208 %	175 %
PFNA	320 %	346 %	285 %	89 %	82 %	69 %	73 %	56 %	61 %
PFDA	61 %	62 %	49 %	36 %	29 %	NA	68 %	52 %	39 %
PFUDA	9 %	NA	NA	4 %	NA	NA	NA	NA	NA
PFDODA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFTTrDA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFTeDA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFHxDA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFODA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFBS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	105 %	107 %	114 %
PFHxS	489 %	443 %	434 %	164 %	177 %	142 %	151 %	191 %	155 %
PFHpS	76 %	NA	61 %	19 %	NA	NA	33 %	34 %	26 %
PFOS	72 %	71 %	51 %	25 %	18 %	11 %	213 %	216 %	184 %
PFDS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
4:2 FTS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	87 %
6:2 FTS	410 %	460 %	400 %	355 %	322 %	298 %	196 %	216 %	266 %
8:2 FTS	69 %	65 %	42 %	46 %	28 %	18 %	142 %	73 %	65 %
FOSA	18 %	18 %	10 %	10 %	7 %	5 %	182 %	59 %	45 %
N-EtFOSA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Taulukko 11. Yhdisteiden kokonaismassatase (vesinäytteet ja kokeen lopussa kerätty maanäytteet vs. maan mukana lysimetreihin lisätyt PFAS määrät).

	Joroinen			Joensuu			Porvoo		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PFBA	615 %	652 %	574 %	221 %	337 %	264 %	92 %	91 %	99 %
PFPeA	1368 %	1620 %	1474 %	754 %	1396 %	1088 %	127 %	172 %	172 %
PFHxA	578 %	583 %	583 %	427 %	501 %	470 %	101 %	162 %	169 %
PFHpA	1457 %	1394 %	1333 %	773 %	926 %	989 %	139 %	204 %	204 %
PFOA	646 %	603 %	597 %	444 %	422 %	457 %	135 %	208 %	175 %
PFNA	436 %	464 %	432 %	193 %	158 %	167 %	73 %	56 %	61 %
PFDA	150 %	122 %	106 %	180 %	129 %	107 %	68 %	52 %	39 %
PFUDA	97 %	54 %	52 %	153 %	96 %	96 %	NA	NA	NA
PFDODA	132 %	103 %	112 %	211 %	139 %	165 %	NA	NA	NA
PFTTrDA	93 %	96 %	101 %	128 %	89 %	119 %	NA	NA	NA
PFTeDA	163 %	123 %	143 %	173 %	99 %	134 %	NA	NA	NA
PFHxDA	NA	NA	NA	81 %	NA	NA	NA	NA	NA
PFODA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PFBS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	105 %	107 %	114 %
PFHxS	561 %	520 %	539 %	229 %	245 %	240 %	170 %	220 %	198 %
PFHpS	76 %	NA	61 %	19 %	NA	NA	33 %	34 %	26 %
PFOS	129 %	114 %	92 %	129 %	84 %	80 %	225 %	228 %	207 %
PFDS	47 %	41 %	35 %	87 %	63 %	59 %	NA	NA	NA
4:2 FTS	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	87 %
6:2 FTS	454 %	508 %	455 %	435 %	393 %	395 %	216 %	236 %	292 %
8:2 FTS	150 %	124 %	97 %	200 %	133 %	112 %	142 %	73 %	65 %
FOSA	120 %	100 %	85 %	182 %	123 %	123 %	243 %	111 %	107 %
N-EtFOSA	45 %	99 %	33 %	68 %	61 %	NA	NA	NA	NA

Liite 2 Paloharjoitusalueiden ympäristötutkimus

Ympäristöministeriön rahoittama paloharjoitusalueiden ympäristötutkimus toteutettiin kesällä 2014 viiden ELY-keskuksen alueella (Uusimaa, Kaakkois-Suomi, Häme, Etelä-Savo ja Pohjois-Savo). Tutkimuksen tarkoituksena oli saada alustava käsitys PFAS-yhdisteiden esiintymisestä paloharjoitusalueiden ympäristössä sekä kohdekohtaista tietoa tarkempien tutkimusten suunnittelemiseksi mahdollisilla riskialueilla.

Tutkimusalueet valittiin paloharjoitusalueiden toimintahistoriaa koskevien tietojen perusteella. Jokainen tutkimuksessa mukana ollut ELY-keskus selvitti ensin alueeltaan ne harjoitusalueet, joissa PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahoja on käytetty tai saatettu käyttää. Tietyiltä alueilta lähtötiedoiksi saatiin melko hyvä kuvaus sammutusvaahtojen käyttömääristä ja käytön kestosta, mutta monilta alueilta nämä tiedot puuttuivat. Tutkimuskohteiden valinnassa otettiin huomioon myös alueiden sijaintiin liittyvät riskit, kuten sijoittuminen tärkeille ja muille vedenhankintaan soveltuville pohjavesialueille sekä vedenottamoiden läheisyyteen.

Näytteenotto suunniteltiin ELY-keskusten toimesta ja kohdennettiin erityisesti paloharjoitusalueiden ja niiden lähiympäristön pinta- ja pohjavesiin. Näytteenottopaikat pyrittiin valitsemaan harjoitusalueiden alueiden läheisyydestä siten, että ne edustaisivat mahdollisimman hyvin alueilta tulevaa kuormitusta. Uusia pohjavesiputkia ei kuitenkaan asennettu, vaan kaikki näytteet otettiin alueilla jo olevista putkista. Paloharjoitusalueiden lisäksi otettiin vertailunäytteitä sellaisilta alueilta, joilla ei ole ollut tiedossa paloharjoitustoimintaa tai joihin voi liittyä riskejä vedenoton vuoksi. Vertailunäytteitä otettiin mm. vedenottamoiden raakavedestä, tekopohjavesilaitosten kaivoista, yksityiskaivoista, tärkeillä pohjavesialueilla olevista pohjaveden tarkkailupisteistä, Päijänne-tunnelin raakavedestä, lähteestä, jätevedenpuhdistamoilta, kaatopaikan suotovesialtaasta, teollisuuslaitoksen hulevedestä sekä järvisedimenteistä.

Näytteenotto toteutettiin Ramboll Oy:n toimesta lukuun ottamatta Uttamaata, jossa ELY-keskus vastasi näytteenotosta. Näytteet otettiin 7.–8.7.2014.

Tutkimuksessa otettiin yhteensä:

- 21 pintavesinäytettä (oja-, puro-, lampi-, järvi- ja hulevesinäytteitä, Päijännetunnelin näyte)
- 34 pohjavesinäytettä (sis. 20 näytettä vedenottamoilta, tekopohjavesilaitoksilta ja niiden tarkkailuputkista, yksityiskaivoista, koulun kaivosta sekä lähteestä)
- 5 sedimenttinäytettä ja
- 3 jätevesinäytettä.

Kaikista näytteistä analysoitiin 17 PFAS-yhdisteen pitoisuudet, mukaan lukien aineryhmän yleisimmät sammutusvaahdoissa ainakin käytetyt PFOS, PFOA ja PFHxS (taulukko 1).

Taulukko 1. Paloharjoitusalueiden ympäristökartoituksessa tutkitut PFAS-yhdisteet.

Lyhenne	Yhdiste	Hiililuku	CAS-numero
PFBA	Perfluoributaanihappo	4	375-22-4
PFPeA	Perfluoripentaanihappo	5	2706-90-3
PFBS	Perfluoributaanisulfonaatti	4	29420-49-3 (K-suola)
PFHxA	Perfluoriheksaanihappo	6	307-24-4
PFHpA	Perfluoriheptaanihappo	7	375-85-9
PFHxS	Perfluoriheksaanisulfonaatti	6	3871-99-6 (K-suola)
PFOA	Perfluorioktaanihappo	8	335-67-1
PFNA	Perfluorinonaanihappo	9	375-95-1
PFOS	Perfluorioktaanisulfonaatti	8	1763-23-1 (Na-suola)
PFDA	Perfluoridekaanihappo	10	335-76-2
PFUdA	Perfluoriundekaanihappo	11	2058-94-8
PFDS	Perfluoridekaanisulfonaatti	10	13419-61-9 (Na-suola)
PFDoDA	Perfluoridodekaanihappo	12	307-55-1
PFTTrDA	Perfluoritridekaanihappo	13	72629-94-8
PFTeDA	Perfluoritetradekaanihappo	14	376-06-7
PFHxDA	Perfluoriheksadekaanihappo	16	67905-19-5
PFODA	Perfluorioktadekaanihappo	18	16517-11-6

1. Tutkimuksen tulokset

Vesinäytteissä PFAS-yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat eri alueiden, näytetyyppien ja yhdisteiden välillä. Määritysrajan (0,1–0,5 ng/l) ylittäviä pitoisuuksia todettiin vähintään yhden tutkitun yhdisteen osalta useimmissa näytteissä.

Korkeimmat pintavesipitoisuudet todettiin suoraan paloharjoitusalueilla olevien ojien tai niiden purkuojien vesinäytteissä. Kaikkien 17 mitatun PFAS-yhdisteen summapitoisuus ylitti 100 ng/l yhdeksässä ojavesinäytteessä ja yhdessä teollisuusalueen hulevesinäytteessä ja 1000 ng/l viidessä ojavesinäytteessä. Näissä näytteissä suurimpina pitoisuuksina todettu yhdiste oli useimmiten PFOS, mutta samoissa näytteissä oli lähes samantasoisia tai noin kertaluokkaa pienempiä pitoisuuksia myös muita yhdisteitä (PFOA, PFHxS, PFHxA, PFPeA, PFBS ja PFBA). Suurin PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli noin 77 000 ng/l, josta PFOS:n osuus oli noin 74 % eli 57 000 ng/l. Molekyylikooltaan suurempien, pitkäketjuisten (hiiliatomien määrä > 8) yhdisteiden pitoisuudet olivat kaikissa pintavesinäytteissä pieniä ja pääosin alle määritysrajojen.

Kauempana paloharjoitusalueista otetuissa pintavesinäytteissä pitoisuudet olivat selvästi pienempiä (PFAS-summapitoisuudet < 50 ng/l ja yksittäisten yhdisteiden pitoisuudet pääosin < 10 ng/l). Osa mitatuista PFOS-pitoisuuksista vesistöissä ylitti kuitenkin selvästi esim. sisämaan pintavesille EU-tasolla annetun vuosikeskiarvona laskettavan ympäristölaatu normin (0,65 ng/l, AA-EQS). Pintavesinäytteiden tulokset on esitetty taulukossa 2.

Pohjavedessä suurimmat pitoisuudet todettiin Pohjois-Savon ELY-keskuksen moreenialueella (ei pohjavesialuetta) sijaitsevan paloharjoitusalueen pohjavesinäytteissä. Näissä PFAS-yhdisteiden korkein summapitoisuus oli noin 80 000 ng/l, jossa suurimpina pitoisuuksina esiintyivät PFHxA (n. 26 000 ng/l), PFHxS (n. 19 000 ng/l) ja PFBS (n. 16 000 ng/l). Saman alueen pohjavesinäytteissä suurin PFOS-pitoisuus oli noin 1400 ng/l.

Taulukko 2. Pintavesinäytteiden PFAS-pitoisuudet (ng/L). Summapitoisuuden ja keskiarvon laskennassa määrittärajän alittavien pitoisuuksien osalta käytetty määrittärajän puolikasta.

ELY	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDS	PFDaA	PFTTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	Summa
UUS	13	44	13	47	39	130	91	39	414	4	6	<0,20	<0,50	1,10	<0,50	1,47	0,75	843
UUS	10,1	31,1	10,1	34,1	34,3	52,0	152,0	3,1	64,5	1,1	<0,10	<0,20	<0,50	1,00	<0,50	<0,50	0,77	395
UUS	0,5	0,2	<0,1	0,2	0,3	<0,1	0,5	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4
UUS	1,9	3,6	3,6	4,9	1,6	4,4	4,2	1,4	12,3	0,2	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	1,55	0,72	41
UUS	21,6	70,2	45,2	106,0	46,2	270,0	99,8	100,0	1250	4,7	36,5	0,23	0,91	3,32	<0,50	<0,50	1,25	2056
KAS	51,1	263,1	42,2	207,5	59,9	221,3	66,9	62,0	835,9	4,2	1,2	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	1817
KAS	1323	6854	4032	5974	2024	3958	3361	138	16609	18	114	20,76	1,59	3,71	<0,50	<0,50	<0,50	44434
HAM	13,2	6,3	95,5	20,1	10,4	3,4	39,7	7,7	26,0	2,9	1,2	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	228
HAM	2,5	1,4	0,1	1,4	0,7	0,4	0,6	0,1	2,5	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	11
ESA	1,0	0,3	<0,10	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	1,7	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	6
ESA	1,0	0,2	<0,10	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	5
ESA	1,2	0,2	<0,10	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	5
ESA	729	1970	404	3360	1160	7370	4140	413	56900	18	8	14,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	76488
ESA	1,0	0,1	<0,10	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,4	0,1	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	4
ESA	2,2	4,1	1,7	6,2	2,0	25,3	5,3	2,4	64,4	0,1	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	115
ESA	4,2	5,9	15,5	21,2	5,2	165,0	14,2	15,3	45,4	0,4	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	0,74	294
ESA	727	1990	372	3430	1180	7780	4020	457	56800	38	8	8,24	<0,50	1,33	<0,50	<0,50	0,91	76813
PSA	2,6	0,4	<0,10	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	7
PSA	3,4	5,6	0,5	4,6	1,8	4,3	2,1	6,2	7,0	<0,10	0,5	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	37
PSA	2,5	2,8	0,3	2,3	1,1	1,9	1,2	3,0	3,1	<0,10	0,2	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	20
PSA	1,2	0,1	0,2	0,2	0,4	<0,10	0,9	<0,10	0,1	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	5
k.a.	139	536	240	630	218	952	571	59	6335	4	8	2	0,3	1	0,3	0,4	0,4	

Muiden alueiden pohjavesinäytteissä pitoisuudet olivat kertaluokkia pienempiä (C_{\max} PFOS = 9,3 ng/l ja C_{\max} PFOA = 18,7 ng/l) ja alittivat esimerkiksi PFOS:lle ja PFOA:lle ulkomailla annetut juomaveden viitearvot. Huhtiniemen tekopohjavesilaitoksen tarkkailuohjelmassa (korkeusseuranta) aiemmin olleesta näytestä otetussa näytteessä suurin PFAS-summapitoisuus (111 ng/l) ylitti kuitenkin esim. alimman Ruotsissa annetun juomaveden viitearvon 90 ng/l (viitearvo koskee seitsemän PFAS-yhdisteen summaa ja imeväisikäistä altistujaa veteen tehdyn äidinmaidonvastikkeen kautta). Tässä näytteessä pääasialliset PFAS-yhdisteet olivat PFHxS (61 ng/l) ja PFOA (19 ng/l). Saman vedenotamon toisesta tarkkailuohjelmassa olevasta näytestä otetussa näytteessä PFAS-summapitoisuus oli sen sijaan selvästi pienempi (4 ng/l). Tekopohjavesilaitoksen kaivossa PFAS-summapitoisuus oli puolestaan 11 ng/l, joka koostui erityisesti pitempiketjuisista karboksyylihapoista (PFTeDA = 5,6 ng/l ja PFHxDA = 2,5 ng/l). Näytestä vesi on osittain Saimaan pintavettä ja osittain alueen pohjavettä. Pohjavesinäytteiden tulokset on esitetty taulukossa 3.

Jätevesinäytteissä PFAS-yhdisteiden suurin summapitoisuus oli noin 26 000 ng/l, josta suurin osa oli PFBS:a (19 800 ng/l). Näyte otettiin teollisuuskaatopaikan suotovesialtaasta. Jätevesinäytteiden PFOS-pitoisuudet vaihtelivat välillä 21–220 ng/l (taulukko 4).

Sedimenttinäytteissä useimpien PFAS-yhdisteiden pitoisuudet olivat alle yhdistekohtaisten määrittysrajojen (<0,015–0,5 µg/kg; kts. taulukko 5). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli korkeimmillaan noin 4 µg/kg paloharjoitusalueen vieressä olevan lammen pohjasedimentissä.

2. Tulosten tarkastelu

Tehdyn tutkimuksen perusteella PFAS-yhdisteitä esiintyy paloharjoitusalueiden ympäristössä sekä pinta- että pohjavesissä. Pitoisuuksien vaihtelu eri alueiden ja yhdisteiden välillä on huomattavaa, mihin vaikuttavat mm. sammutusvaahtojen koostumus, käyttömäärät ja käytön kesto sekä kohteiden erilaiset ympäristöolosuhteet. Eri tekijöiden todellista merkitystä kohdekohtaisiin pitoisuusvaihteluihin ja PFAS-yhdisteiden kulkeutumiseen on tämän tutkimuksen perusteella vaikea arvioida, koska useimmissa kohteissa lähtötiedot, kuten tiedot sammutusvaahtojen käyttömääristä ja koostumuksesta sekä pinta- ja pohjavesien virtauksista, eivät olleet tällaiseen tarkasteluun riittäviä. Siksi tarkastelussa ei ole myöskään pyritty määrittämään PFAS-yhdisteiden aiheuttamia kohdekohtaisia riskejä tai niiden hallintatarpeita. Seuraavassa on kuitenkin esitetty joitakin yleisiä johtopäätöksiä, joita mittauksien ja kirjallisuustietojen perusteella on mahdollista tehdä.

Sammutusvaahtojen laatu (koostumus) määrää, mitä PFAS-yhdisteitä harjoitusalueiden ympäristössä esiintyy tai voi esiintyä paloharjoitustoiminnan seurauksena. Kaiken kaikkiaan sammutusvaahtojen koostumus on huonosti tunnettua, eikä tässäkään selvityksessä mukana olleilla alueilla käytetyistä sammutusvaahdoista ollut saatavilla yksilöityjä koostumustietoja. Tehtyjen tutkimusten perusteella paloharjoitusalueilla on käytetty sammutusvaahtoja, jotka sisältävät tutkituista yhdisteistä erityisesti enintään 8-hiilisiä perfluorattuja alkyylisulfonaatteja ja karboksyylihappoja. Vaikka eri aineiden suhteelliset osuudet vaihtelevat osin kohdekohtaisesti, näyttää selvältä, että sammutusvaahdot sisältävät yleisesti vähintään epäpuhtautena myös C4-ketjun yhdisteitä (PFBA ja PFBS), joita tiettyjen kirjallisuuslähteiden mukaan sammutusvaahdoissa ei pitäisi olla (esim. UNEP 2014). Tämän lisäksi on mahdollista, että harjoitusalueiden ympäristössä esiintyy myös sellaisia sammutusvaahdoissa esiintyviä yhdisteitä, joita nyt ei tutkittu, kuten fluoritelomeerialkoholit ja -sulfonaatit.

Tässä tutkimuksessa havaitut suurimmat pinta- ja pohjavesien PFAS-pitoisuudet näyttävät rajautuvan paloharjoitusalueille ja niiden välittömään läheisyyteen. Näillä alueilla maaperässä olevat PFAS-aineet toimivat todennäköisesti ensisijaisina ja pitkäkestoisina päästölähteinä aineiden huuhtoutumiselle pinta- ja pohjavesiin. Tähän viittaavat harjoitusalueiden purkuojien suuret pitoisuudet ja ainekohtaiset jakaumat (esim. suuret PFOS-pitoisuudet PSA-ELYN paloharjoitusalueen näytteissä, vaikka kyseisellä alueella ei ole saatujen tietojen mukaan käytetty PFOS:a sisältäviä vaahtoja yli kymmeneen vuoteen).

Taulukko 3. Pohjavesinäytteiden PFAS-pitoisuudet (ng/L). Summapitoisuuden ja keskiarvon laskennassa määritysrajan alittavien pitoisuuksien osalta käytetty määritysrajan puolikasta,

ELY	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDS	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	Summa
UUS	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	3,4	<0,2	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	7
UUS	1,6	0,7	0,7	0,9	0,3	3,6	0,7	<0,1	1,0	<0,1	<0,1	<0,20	<0,50	1,36	2,06	<0,50	<0,50	14
UUS	1,5	1,4	2,2	2,5	3,3	4,5	15,6	0,2	9,3	<0,06	<0,1	<0,20	<0,50	1,44	<0,50	<0,50	<0,50	43
UUS	1,6	4,6	0,2	5,7	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,50	<0,50	<0,5	14
UUS	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,50	<0,50	3
KAS	<0,50	<0,10	0,1	<0,10	<0,10	0,1	0,4	<0,10	0,2	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	5,57	2,46	1,03	11
KAS	2,1	2,3	4,6	8,3	6,3	61,2	18,7	5,1	1,0	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	111
KAS	0,7	<0,10	0,4	<0,10	<0,10	0,6	<0,10	<0,10	0,9	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	4
KAS	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	2,1
KAS	<0,50	0,3	0,3	0,8	0,4	5,0	0,5	0,1	0,6	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	10
KAS	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,1	<0,10	1,3	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	2,06	1,04	6
KAS	<0,50	0,2	0,1	0,2	<0,10	0,1	0,1	0,0	0,8	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	3
KAS	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,2	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	2
KAS	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	2
KAS	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	2,1
HAM	3,5	5,9	16,1	6,9	1,2	13,5	1,1	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	50
HAM	0,8	<0,10	2,7	<0,10	<0,10	4,2	0,1	<0,10	1,4	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	11
HAM	1,2	<0,10	0,3	0,2	0,1	0,5	1,1	0,1	1,2	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	6
HAM	0,5	0,9	0,8	1,3	2,3	0,4	4,8	0,2	1,8	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	14
HAM	0,8	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	3
HAM	<0,50	0,2	0,2	0,9	0,1	0,3	0,2	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	4
HAM	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,1	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	2
HAM	<0,50	0,2	0,3	0,2	<0,10	0,1	<0,10	<0,10	<0,10	0,2	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	3
HAM	0,7	0,1	2,4	0,2	<0,10	<0,10	0,5	<0,10	1,8	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	7
HAM	1,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	<0,10	0,2	0,3	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	4
ESA	1,0	0,2	0,6	0,3	0,2	1,1	0,5	<0,10	0,5	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	6
ESA	1,0	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	<0,10	0,9	0,2	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	5
ESA	1,0	1,2	0,2	0,9	0,6	0,3	4,8	<0,10	0,5	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	11
ESA	1,4	1,1	1,4	3,4	2,8	6,4	5,0	<0,10	0,3	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	23
PSA	1,2	1,0	1,0	1,7	0,8	1,6	2,4	1,6	2,7	0,6	0,2	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	16
PSA	4593	8057	15774	26136	3243	19247	281	696,7	1716,3	12,8	35,3	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	79794
PSA	248	1028	112	754	403	640	324	2077,0	1356,7	12,3	200,7	<0,20	1,18	2,38	<0,50	<0,50	3,92	7163
PSA	22	67	26	77	33	238	29	98,5	364,0	0,4	0,2	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	956
k.a.	144	270	469	794	109	595	20	85	102	1	7	0,1	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	

Taulukko 4. Jätevesinäytteiden PFAS-pitoisuudet (ng/L). Summapitoisuuden laskennassa määrittärajän alittavien pitoisuuksien osalta käytetty määrittärajän puolikasta.

ELY	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDS	PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	Summa
HAM	1309	1637	19818	1630	523	203	670	44,5	218	11,0	2,1	<0,20	1,4	<0,50	<0,50	63,5	28,8	26158
HAM	13,3	11,3	18,9	20,4	13,3	3,6	32,1	3,8	21,6	5,7	<0,1	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	144
HAM	9,8	7,6	3,9	12,4	6,1	6,9	11,1	1,2	31,4	1,6	0,6	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	92

Taulukko 5. Sedimenttinäytteiden PFAS-pitoisuudet (µg/kg kuivapainoa kohden). Summapitoisuuden laskennassa määrittärajän alittavien pitoisuuksien osalta käytetty määrittärajän puolikasta.

ELY	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFOS	PFDA	PFUdA	PFDS	PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	Summa
ESA	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	0,03	0,01	0,01	0,85	0,02	0,10	<0,02	0,02	0,10	<0,10	<0,50	<0,50	1,15
ESA	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	0,029
ESA	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	0,01	<0,01	0,02	0,32	0,02	0,08	<0,02	<0,02	0,10	<0,10	<0,50	<0,50	0,54
PSA	<0,04	0,05	<0,03	0,04	0,03	0,17	0,04	1,72	1,39	0,08	0,24	<0,02	<0,02	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50	3,74
PSA	<0,04	<0,03	<0,03	<0,02	<0,01	0,01	<0,01	0,04	0,26	<0,01	0,36	<0,02	<0,02	0,20	<0,10	<0,50	<0,50	0,87

Maaperästä huuhtoutumisen lisäksi tietyillä alueilla sammutusvaahtoja voi päästä harjoitustoiminnan aikana myös suoraan alueilla oleviin pinta-/ojavesiin.

Maaperän PFAS-pitoisuuksien ja niiden esiintymissyvyyden tai laajuuden yhteyttä pinta- ja pohjavesien pitoisuuksiin tai kulkeutumiseen ei voida näiden tulosten perusteella arvioida, koska tutkimuksessa ei mitattu pitoisuuksia maaperässä. Todennäköistä kuitenkin on, että mitä suurempia maaperän PFAS-aineiden pitoisuudet paikallisesti ovat sitä suuremmiksi muodostuvat myös pinta- ja pohjavesien pitoisuudet. PFAS-yhdisteiden esiintymisen laajuus ja kokonaismäärät maaperässä taas vaikuttavat siihen, kuinka merkittävää kulkeutuminen kokonaisuutena on ja miten pitkään kuormitus pinta- ja pohjavesiin jatkuu. Kulkeutumiseen vaikuttavat luonnollisesti myös monet ympäristötekijät kuten maaperän ominaisuudet (pohjaveteen imeytyvän vajoveden ja pintavalunnan määrä sekä haitta-aineiden pidättäminen) sekä alueella mahdollisesti olevat pinta- ja suojausrakenteet (esim. asfaltointi ja viemäroinnit).

Kohdekohtaisesti ympäristöpitoisuuksien tasoihin ja kulkeutumiseen paloharjoitusalueilla vaikuttavat ensisijaisesti käytettyjen sammutusvaahtojen kokonaismäärä ja niiden koostumus. Vaikka tietoa sammutusvaahtojen käyttömääristä kaikilta alueilta ei ollut saatavilla, pitoisuudet olivat suurimpia niillä alueilla, joilla paloharjoitustoiminta on toimintakuvauksen perusteella ollut toistuvaa ja laajaa. Esimerkiksi Kuopion pelastusopisto, jossa todettiin tutkimuksen suurimmat pohjavesipitoisuudet, on arvioitu lentoasemien ohella yhdeksi merkittävämmistä sammutusvaahtojen käyttöpaikoista (Haavisto ja Retkin 2014).

Tehtyjen pitoisuusmittausten perusteella ei voida kuitenkaan suoraan vertailla eri alueiden kuormituspotentiaalia ja PFAS-yhdisteiden kulkeutumisesta aiheutuvia riskejä, koska näytepisteiden sijainti ei välttämättä ollut kaikissa kohteissa optimaalinen suurimpien pitoisuuksien havaitsemiseksi eikä käytössä ollut tietoa pinta- ja pohjavesien virtaamista.

Useilla alueilla, erityisesti pintavesissä, PFOS oli 17 tutkitusta PFAS-yhdisteestä selvästi suurimpana pitoisuutena esiintyvä yhdiste. PFOS:a sisältävien sammutusvaahtojen käytön loppuminen ja korvaaminen muita PFAS-yhdisteitä (mm. PFHxS) sisältävillä vaahtoilla näkyy kuitenkin todennäköisesti jo nyt PFAS-yhdisteiden jakaumissa ja pitoisuuksissa ainakin tietyillä alueilla, ja sen merkitys tulee jatkossa kasvamaan. Esimerkiksi Pohjois-Savon paloharjoitusalueella, jossa saadun tiedon mukaan ei ole käytetty yli kymmeneen vuoteen PFOS:a sisältäviä vaahtoja, lyhyempiketjuisten yhdisteiden (PFBS, PFHxA ja PFHxS) pitoisuudet pohjavesinäytteissä ovat noin kertaluokkaa PFOS-pitoisuuksia suurempia. Tähän voi kuitenkin osaltaan vaikuttaa myös se, että hiiliketjultaan lyhyemmät yhdisteet ovat kirjallisuustiedon mukaan vesiliukoisempia sekä maaperässä helpommin kulkeutuvia ja voivat siten päätyä myös pohjaveteen suurempina pitoisuuksina.

Harjoitusalueiden ulkopuolelta otetuissa pohjavesinäytteissä pitoisuudet olivat melko pieniä. Pohjavedessä pitoisuusjakaumaa levittävät mm. dispersio ja aineiden pidättäminen maa-ainekseen. Tämän tutkimuksen perusteella kulkeutumiseen vaikuttavia prosesseja ei voida tarkemmin arvioida.

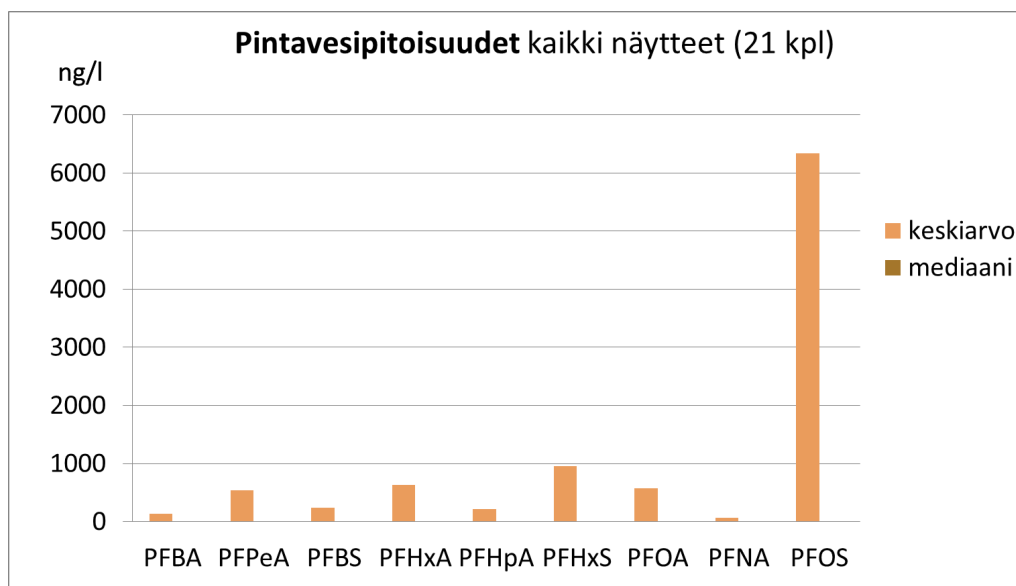
Tutkimuksen perusteella on todennäköistä, että PFAS-yhdisteet voivat kulkeutua kauas, jopa kilometrien päähän, niiden alkuperäisestä päästölähteestä. Kaikissa tutkimuskohteissa, erityisesti kaukana harjoitusalueista otetuissa näytteissä, pitoisuuksien alkuperää ei kuitenkaan voitu varmuudella osoittaa.

Niiltä alueilta otetuissa vertailunäytteissä, joilla ei ollut tiedossa paloharjoitusalueita, havaitut pitoisuudet ovat oletettavasti peräisin muista päästölähteistä. Toisaalta on mahdollista, että myös näillä alueilla sammutusvaahtoja on käytetty tulipalojen sammuttamiseen. Useimpien vertailunäytteiden pitoisuusprofiileista ei voida luotettavasti arvioida, mistä pitoisuudet aiheutuvat, koska eri yhdisteiden pitoisuusosuudet ympäristössä vaihtelevat kohdekohtaisesti myös paloharjoitusalueiden näytteissä.

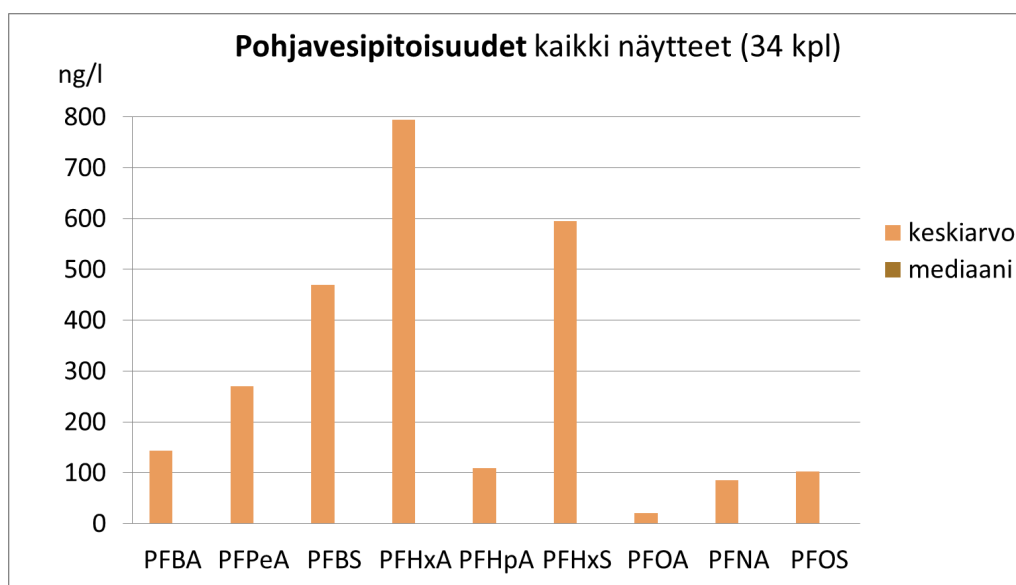
Tämän tutkimuksen perusteella PFAS-yhdisteiden ainekohtaista kulkeutuvuutta pinta- ja pohjavesissä voidaan tarkastella yhdistämällä erikseen kaikki pintavesitulokset ja pohjavesitulokset ja vertaamalla näille laskettuja keskiarvopitoisuuksia (kuvat 1 ja 2). Tästä vertailusta nähdään, että PFOS:n suhteellinen osuus pintavesissä on huomattavan suuri, kun taas pohjavesinäytteissä pääasiallisia yhdisteitä ovat hiiliketjultaan PFOS:a lyhyemmät yhdisteet kuten PFHxA, PFHxS ja PFBS. Pitoisuusjakaumiin erityisesti pintavesissä voivat kuitenkin osaltaan vaikuttaa myös muut päästölähteet.

Jotta muutamien alueiden muita kohteita merkittävästi suuremmat pitoisuudet (ESA-ELYN harjoitusalueen kaksi pintavesinäytettä ja PSA-ELYN paloharjoitusalueen pohjavesinäytteet) eivät vääristäisi vertailun tuloksia, voidaan tarkastelu tehdä myös poistamalla nämä vertailusta. Tällöin eri yhdisteiden osuus pinta- ja pohjavesinäytteissä muuttuu hiukan, mutta myös näissä tapauksessa PFOS on selvästi korkeimpina pitoisuuksina esiintyvä aine pintavesinäytteissä (kuva 3), kun taas pohjavesinäytteissä lyhyempiketjuisten yhdisteiden ja PFOA:n osuus on PFOS:iin verrattuna suurempi (kuva 4).

Koska kaikki tutkitut aineet ovat kirjallisuustietojen mukaan ympäristössä hyvin pysyviä eivätkä ne merkittävästi haihdu maaperästä tai vedestä, tehty pitoisuusvertailu tukee käsitystä lyhytkejisempien yhdisteiden paremmasta kulkeutuvuudesta maaperästä pohjaveteen ja edelleen pohjavedessä.

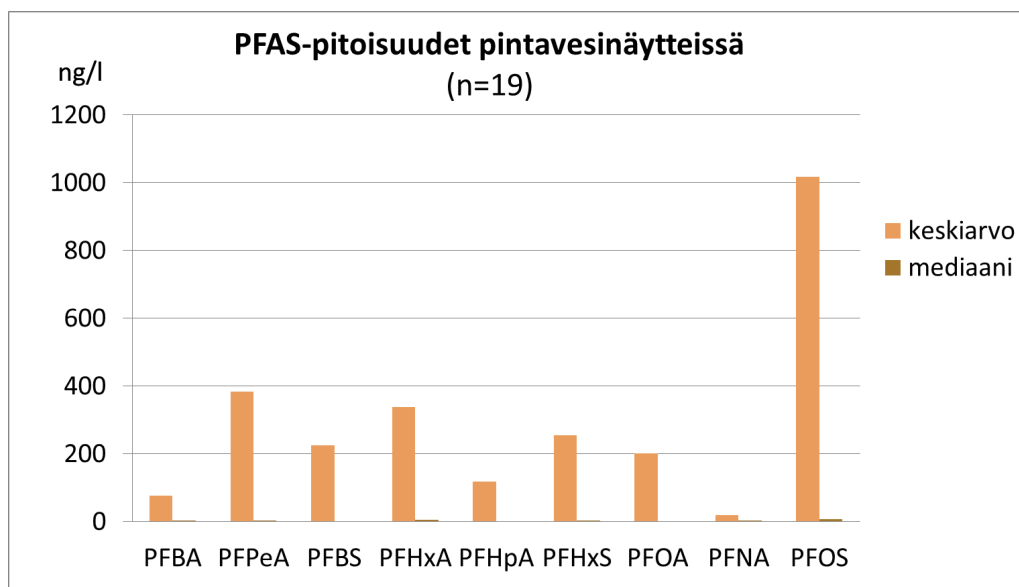


Kuva 1. PFAS-yhdisteiden keskiarvo- ja mediaanipitoisuudet pintavedessä, kun kaikki pintavesitulokset (21 kpl) on yhdistetty. Kuvasta poistettu pitkäketjuiset PFAS-yhdisteet, joiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä.

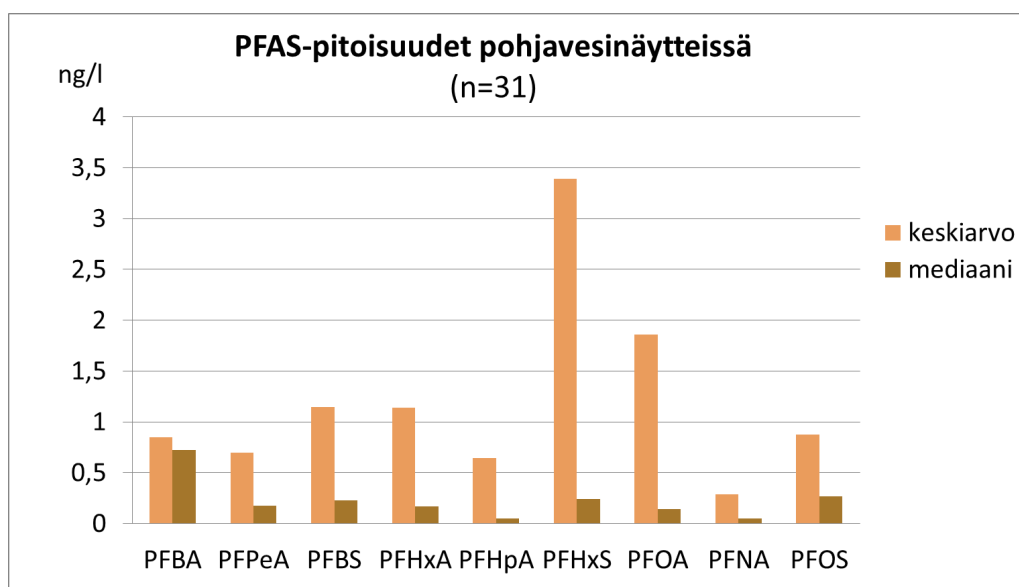


Kuva 2. PFAS-yhdisteiden keskiarvo- ja mediaanipitoisuudet pohjavedessä, kun kaikki pohjavesitulokset (34 kpl) on yhdistetty. Kuvasta poistettu pitkäketjuiset PFAS-yhdisteet, joiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä.

Johtopäätös ei kuitenkaan ole täysin yksiselitteinen lähtötietojen epävarmuudesta (mm. puutteelliset tiedot käytetyistä vaahdoista) ja tutkimuksen toteutustavasta johtuen (esim. käytetty vain olemassa olevia pohjavesiputkia, joiden sijainti ei välttämättä ole täysin tarkoituksenmukainen). Pitoisuusjakaumien kohdekohtaisiin eroihin voivat siten vaikuttaa myös monet muut tekijät, kuten koostumukseltaan erilaisen vaahtojen käyttö eri alueilla eri aikoina, muut päästölähteet sekä tiettyjen fluorattujen yhdisteiden muuntuminen ympäristössä perfluoratuiksi sulfonaateiksi ja karboksyylihapoiksi.



Kuva 3. PFAS-yhdisteiden keskiarvo- ja mediaanipitoisuudet pintavedessä, kun muut paitsi ESA-ELYn harjoitusalueen pohjavesitulokset (19 kpl) on yhdistetty. Kuvasta poistettu pitkäketjuiset PFAS-yhdisteet, joiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä.



Kuva 4. PFAS-yhdisteiden keskiarvo- ja mediaanipitoisuudet pohjavedessä, kun muut paitsi PSA-ELYn harjoitusalueen pohjavesitulokset (31 kpl) on yhdistetty. Kuvasta poistettu pitkäketjuiset PFAS-yhdisteet, joiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä.

Pohjavedessä suurimmat PFAS-pitoisuudet todettiin moreenialueella olevan paloharjoitusalueen pohjavesinäytteissä. Pohjavesialueilta sekä vedenottamoilta otetuissa näytteissä pitoisuudet olivat kerta-luokkia pienempiä ja alittivat selvästi esim. PFOS:lle ja PFOA:lle ulkomailla annetut juomaveden vii-tearvot.

Yhdessä Lappeenrannan Huhtiniemen pohjavesialueella olevassa näytepisteessä PFAS-yhdisteiden summapitoisuus oli kuitenkin suurempi ja ylitti esim. alimman Ruotsissa annetun juomaveden viitear-von. ELY-keskuksen tietojen mukaan tässä näytepisteessä todetut aineet eivät käytännössä voi olla pe-räisin Lappeenrannan paloharjoitusalueelta, koska näiden välillä ei ole hydraulista yhteyttä. Todennä-köisenä päästölähteenä näille pitoisuuksille voidaan siten pitää näytepisteen pohjaveden virtaussuunnan yläpuolella, vain 200–300 metrin päässä, olevaa lentoasemaa, vaikka sillä ei Finavialta saadun tiedon mukaan ole ollut paloharjoitustoimintaa. Koska näytteen pitoisuusprofiili vastaa pitkälti muilla harjoi-tusalueilla todettuja pohjavesipitoisuuksia, pitoisuuksien voidaan epäillä olevan peräisin sammutus-vaahdoista joko paloharjoitustoiminnassa, sammutusjärjestelmissä tai tulipalojen sammutuksessa.

PFAS-yhdisteillä on paljon muitakin käyttöjä (kuten pintakäsittelyt), mutta niissä päästöt ovat me-tallien pintakäsittelyn kromikylpyjä lukuun ottamatta paljon pienemmät. Huhtiniemen pohjavesialueen toisessa, noin 500 m päässä havaintoputkesta HP 12 koilliseen olevassa, näytepisteessä (HP 13) PFAS-pitoisuus oli hyvin pieni, mikä viittaa päästölähteen sijaitsevan lentoaseman läntisellä osa-alueella. Len-toaseman ympäristöstä otetuissa pohjavesinäytteissä on havaittu aiemmin (2002–2008) myös orgaanis-ten klooriyhdisteiden (AOX) kohonneita pitoisuuksia.

Huhtiniemen tekopohjavesilaitoksen kaivovesinäytteessä pitoisuusprofiili oli sen sijaan selvästi eri-lainen kuin saman alueen em. näytepisteissä ja tutkimuksen muissa näytteissä, koostuen erityisesti hiili-ketjultaan pidemmistä karboksyylihapoista (PFTeDA ja PFHxDA). Tämä viittaa siihen, että kyseiset pitoisuudet eivät ole peräisin paloharjoitustoiminnasta, vaan muista päästölähteistä.

Sedimenttinäytteissä useimpien PFAS-yhdisteiden pitoisuudet olivat alle yhdistekohtaisten määri-tysrajojen. Tämä vastaa kirjallisuudessa esitettyä näkemystä siitä, että useimmat PFAS-yhdisteet eivät ainakaan merkittävässä määrin kerry sedimenttiin. Toisaalta niissä vesistöissä, joissa sedimenttimääri-tyksiä tehtiin, myös pintavesipitoisuudet olivat hyvin pieniä. Koska tutkittuja sedimenttinäytteitä oli lisäksi vain muutamia ja niissä todettiin huomattavia ainekohtaisia pitoisuusvaihteluita jopa lähellä toi-siaan olevissa näytepisteissä, ei tämän aineiston perusteella voida tehdä luotettavia päätelmiä aineiden kertyvyydestä sedimentteihin. Lisäksi on otettava huomioon, että pienetkin sedimenttipitoisuudet voivat olla ongelmallisia erityisesti siksi, että monet PFAS-yhdisteet kertyvät eliöstöön ja voivat rikastua ravin-toverkossa.

Kolmessa tutkitussa jätevesinäytteessä suurimmat pitoisuudet todettiin teollisuuskaatopaikan suo-tovesialtaasta otetussa näytteessä, jossa pääasiallisena yhdisteenä oli PFBS. Pitoisuudet ovat todennä-köisesti peräisin teollisuuslaitoksella käytetyistä kemikaaleista, mutta niiden alkuperästä ei ole varmuut-ta, koska kyseisestä laitoksesta ja kaatopaikasta ei ollut tarkempaa tietoa. Vertailun vuoksi voidaan kuitenkin todeta, että PFBS esiintyi enimmäispitoisuutena myös kierrätysraaka-aineesta metalleja erot-televan teollisuuslaitoksen hulevedessä. Jätevedenpuhdistamoilta lähtevästä jätevedestä otettujen näyt-teiden PFOS-pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin aiemmissa jätevedenpuhdistamoilla tehdyis-sä tutkimuksissa (Vieno 2014).

Koska PFAS-pitoisuudet olivat monissa näytteissä hyvin pieniä ja ylittivät vain niukasti laboratori-on määrittäysrajan, myös mahdollinen kontaminaatio näytteenoton yhteydessä saattaa ainakin teoriassa näkyä tietyissä mittaustuloksissa. Varsinaista epäilyä kontaminaatiosta ei kuitenkaan ole.

3. Yhteenvedo ja jatkotoimenpidesuosituks

Tehty tutkimus oli ensimmäinen, alustava kartoitus PFAS-yhdisteiden esiintymisestä paloharjoitusalueiden ympäristössä. Tutkimuksella saatiin uutta, alustavaa tietoa myös PFAS-yhdisteiden pitoisuuksista muilla alueilla sekä vedenottamoilla.

Tehdyn tutkimuksen perusteella PFAS-yhdisteitä esiintyy paloharjoitusalueiden ympäristössä sekä pinta- että pohjavesissä. Pintavesissä PFOS oli 17 tutkitusta PFAS-aineesta selvästi suurimpana pitoisuutena esiintyvä yhdiste. Pohjavedessä suurimpina pitoisuuksina esiintyivät sen sijaan usein hiiliketjultaan PFOS:a lyhyemmät yhdisteet, kuten PFHxS, PFHxA ja PFBS, sekä PFOA. Pitoisuuksien vaihtelu eri alueiden ja yhdisteiden välillä oli huomattavaa.

Alueilla, joissa sammutusvaahtojen käyttö on ollut merkittävää, ympäristön pitoisuudet voivat olla paikallisesti hyvin suuria aineille esitettyihin viitearvoihin tai esimerkiksi aiemmin tutkittuihin jätevesien pitoisuuksiin verrattuna. Aineet voivat myös kulkeutua kauas, jopa kilometrien päähän paloharjoitusalueilta sekä pinta- että pohjavesien mukana. Esimerkiksi PFOS-pitoisuus ylitti aineelle annetun ympäristölaatuunormin useassa vesistönäytteessä. Kauempana paloharjoitusalueista otetuissa näytteissä PFAS-pitoisuudet voivat kuitenkin olla osin peräisin myös muista toiminnoista kuin paloharjoitusalueilta.

Useimpien vedenottamoiden raakavedessä esiintyi pieniä PFAS-pitoisuuksia yhden tai useamman yhdisteen osalta. Nämä olivat kuitenkin kertaluokkia ulkomaisia juomaveden viitearvoja pienempiä. Ainakin osa vedenottamoilla todetuista pitoisuuksista oli todennäköisesti seurausta muun kuin paloharjoitustoiminnan päästöistä. PFAS-yhdisteiden kulkeutuminen vedenottamoille myös suurempina pitoisuuksina on kuitenkin mahdollista erityisesti Huhtiniemen vedenottamolla, jonka tarkkailuohjelmaan aiemmin kuuluneessa näytenäytteessä todettiin selvästi suurempia pitoisuuksia kuin vedenottamon kaivossa. Lisäksi on mahdollista, että paloharjoitusalueita sijaitsee pohjavesialueilla myös muiden kuin tähän tutkimukseen valittujen vedenottamoiden läheisyydessä, erityisesti muiden ELY-keskusten alueilla.

Tulosten perusteella välittömiin riskinhallintatoimenpiteisiin PFAS-yhdisteiden leviämisen estämiseksi tai poistamiseksi ei ole tarvetta, mutta tutkimuksia olisi syytä tarkentaa ainakin niillä tutkimuksissa mukana olleilla alueilla, joissa PFAS-yhdisteiden pitoisuudet olivat suurimpia ja joissa aineiden leviäminen on ollut tai voi olla merkittävää. Tällaisia kohteita ovat mm. Kuopion pelastusopiston harjoitusalue, Joroisten paloharjoitusalue ja Etelä-Karjalan pelastuslaitoksen harjoitusalue sekä Helsinki-Vantaan ja Lappeenrannan lentoasemat.

Tilanteen kartoittamista tulisi jatkaa myös muilla paloharjoitusalueilla sekä muissa kohteissa, joissa PFAS-yhdisteiden merkittävät päästöt ympäristöön ovat olleet tai edelleen ovat todennäköisiä. Erityistä huomiota tulisi kiinnittää lentoasemiin ja niiden lähellä mahdollisesti oleviin suojelukohteisiin, kuten vesistöihin, vedenottamoihin ja yksityiskaivoihin. Lisäksi voi olla syytä tarkastella historiallisia suurpaoloja, joissa PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahtoja on käytetty suuria määriä.

Vesistötutkimuksissa tulisi tarkastella PFAS-pitoisuuksia myös eliöstöstä ja erityisesti kaloista, jotka ilmentävät mahdollista kontaminaatiota sekä alueellisesti että ajallisesti. Siten kalat ovat kustannustehokas kartoitus- ja seurantamenetelmä. Koska esimerkiksi PFOS on vesipuitedirektiivin ns. ubikvitäärinen prioriteettiaine (kaikkialta löytyvä, pysyvä, kulkeutuva), sen seuranta kaloissa tulee järjestää.

Tämän lisäksi olisi selvitettävä tarkemmin ympäristössä esiintyvien PFAS-aineiden aiheuttamia ympäristöhaittoja ja -riskejä sekä kehitettävä niiden arviointimenettelyjä, jotta alueiden mahdollisen kunnostamisen tai muun riskinhallinnan tarve ja tavoitteet voidaan perustellusti määritellä. Tähän sisältyvät mm. suositukset kansallisesti sovellettavista viitearvoista sekä aineiden kulkeutumisarviointia tukevista lähtötiedoista ja määrittelyistä.

Jatkoselvitysten osalta yhteistyö ympäristön- ja terveydensuojeluviranomaisten kanssa on erityisen tärkeää.

LÄHTEET

- Haavisto, T. & Retkin, R. 2014. Perfluorattujen yhdisteiden aiheuttama ympäristön pilaantuminen paloharjoitusalueilla. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja 11/2014.
- UNEP. 2014. Draft report on the assessment of alternatives to perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane. UNEP/POPS/POPRC.10/INF/7
- Vieno, N. 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportti. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34. Suomen Vesilaitosyhdistys ry, Vesihuoltolaitosten kehittämisrahasto.

Liite 3 Perfluorattujen yhdisteiden kartoitus, Uusimaa, Kaakkois-Suomi, Häme, Etelä- Savo ja Pohjois-Savo – Tulosten yhteenveto

Vesinäytteet: Yksikkö ng/l

Sedimentinäytteet: Yksikkö µg/kg d.w. (kuivapainoa kohden)

Taulukko 1. Uusimaa.

Havaintopaikan nimi	Näytetyyppi	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS
		PFBA-2202X	PFPA-2373X	PFBS-2374X	PFHA-2110X	PFHP-2204X	PFHS-2375X
Kirkonkylänoja 3,2	Pintavesi	13	44	13	47	39	130
Kylmäoja 8.7	Pintavesi	10,10	31,10	10,10	34,10	34,30	52,00
Päijännetunnelin raakavesi, Pitkäkoski	Pintavesi	0,5	0,2	<0,1	0,2	0,3	<0,1
Vantaa 4,2	Pintavesi	1,94	3,58	3,58	4,89	1,63	4,40
Veromiehenkylänpuro 3,4	Pintavesi	21,60	70,20	45,20	106,00	46,20	270,00
Kuggom KUG-K1	Pohjavesi	1,31	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1
Kuggom K127	Pohjavesi	1,60	0,68	0,73	0,88	0,28	3,60
Lentoasema/LentoasLEN-K1-52319	Pohjavesi	2	1	2	2	3	5
Lohjanharju A PT3	Pohjavesi	1,600	4,580	0,190	5,740	<0,1	<0,1
Lohjanharju A SK100	Pohjavesi	<0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Taulukko 2. Kaakkois-Suomi.

Havaintopaikan nimi	Näytetyyppi	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS
		PFBA-2202X	PFPA-2373X	PFBS-2374X	PFHA-2110X	PFHP-2204X	PFHS-2375X
LPR Paloharj.rata oja 141	Pintavesi	51,1	263	42,2	208	59,9	221
LPR Paloharj.rata oja 140	Pintavesi	1323	6854	4032	5974	2024	3958
Valkeala_lähde0402	Pintavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Huhtiniemen tekopohjavesilaitoksen kaivo 7 (HUH_K7)	Pohjavesi	<0,50	<0,10	0,12	<0,10	<0,10	0,13
Huhtiniemen vedenottamo HP 12	Pohjavesi	2,08	2,33	4,65	8,28	6,30	61,2
Huhtiniemen vedenottamo HP 13	Pohjavesi	0,70	<0,10	0,44	<0,10	<0,10	0,63
Kuivalan ottamon kaivo K13	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Kuivalan ottamon kaivo K3	Pohjavesi	<0,50	0,29	0,31	0,76	0,36	5,03
Mustalammen vedenottamon kaivo MUS_K1	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Toikansuon suljettu kaatopaikka K1_Kal (966)	Pohjavesi	<0,50	0,24	0,15	0,21	<0,10	0,11
Toikansuon suljettu kaatopaikka K2_pul	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,15
Ukonkuopan vedenottamon kaivo UKO_K1	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
0590906 P11	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

Taulukko 1. Jatkoa.

PFOA PFOA- 2112X	PFNA PFNA- 2206X	PFOS PFOS- 2111X	PFDA PFDA- 2113X	PFUdA PFUN- 2686X	PFDS PFDS- 2687X	PFDoA PFDO- 2688X	PFTTrDA PFTR- 2689X	PFTeDA PFTE- 2690X	PFHxDA PFHD- 2691X	PFODA PFOD- 2692X
91	39	414	3,7	5,9	<0,20	<0,50	1,10	<0,50	1,47	0,750
152,00	3,05	64,50	1,10	<0,10	<0,20	<0,50	1,00	<0,50	<0,50	0,77
0,5	0,2	0	<0,1	<0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
4,17	1,41	12,30	0,21	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	1,55	0,72
99,80	100,00	1250,00	4,72	36,50	0,23	0,91	3,32	<0,50	<0,50	1,25
<0,1	<0,5	<0,1	<0,1	3,44	<0,2	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,71	<0,1	0,99	<0,1	<0,1	<0,20	<0,50	1,36	2,06	<0,50	<0,50
16	0	9	<0,06	<0,1	<0,20	<0,50	1,44	<0,50	<0,50	<0,50
0,130	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,5	<0,5	<0,50	<0,50	<0,5
<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,060	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,50	<0,50

Taulukko 2. Jatkoa.

PFOA PFOA- 2112X	PFNA PFNA- 2206X	PFOS PFOS- 2111X	PFDA PFDA- 2113X	PFUdA PFUN- 2686X	PFDS PFDS- 2687X	PFDoA PFDO- 2688X	PFTTrDA PFTR- 2689X	PFTeDA PFTE- 2690X	PFHxDA PFHD- 2691X	PFODA PFOD- 2692X
66,9	62,0	836	4,19	1,19	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
3361	138	16609	17,8	114	20,8	1,59	3,71	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,35	<0,10	0,18	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	5,57	2,46	1,03
18,7	5,13	1,04	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	0,88	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,47	0,12	0,58	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,11	<0,10	1,31	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	2,06	1,04
0,14	0,01	0,80	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

Taulukko 3. Häme.

Havaintopaikan nimi	Näytetyyppi	PFBA PFBA- 2202X	PFPeA PFPA- 2373X	PFBS PFBS- 2374X	PFHxA PFHA- 2110X	PFHpA PFHP- 2204X	PFHxS PFHS- 2375X
Kuusakoski Oy, hulevesi	Pintavesi	13,2	6,34	95,5	20,1	10,4	3,42
Vähätarus, vesistö	Pintavesi	2,53	1,42	0,12	1,41	0,65	0,37
7359 Paloasema_120	Pohjavesi	3,45	5,87	16,1	6,92	1,24	13,5
7558 Jalkaranta_111	Pohjavesi	0,81	<0,10	2,65	<0,10	<0,10	4,17
11432 Vieremä_0610101	Pohjavesi	1,24	<0,10	0,34	0,20	0,11	0,50
11435 Linikkala_0610102	Pohjavesi	0,52	0,86	0,77	1,31	2,26	0,43
12095 Ala-Musteri_010	Pohjavesi	0,78	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
36019 Herajoki, Kaivo 5	Pohjavesi	<0,50	0,24	0,15	0,91	0,12	0,32
36595 Ruopan vo_0981101	Pohjavesi	<0,50	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
37990 Ahveniston tekopohjavesi-laitos_1090102	Pohjavesi	<0,50	0,21	0,29	0,17	<0,10	0,13
50335 Sikosuo, Ravitie_HP17/09	Pohjavesi	0,73	0,14	2,37	0,17	<0,10	<0,10
60150 Palotaruksen harjoittelu-alue_K3	Pohjavesi	1,17	0,18	0,23	0,15	0,10	0,51
Rajaharjuallas, jätevesi	Jätevesi	1309	1637	19818	1630	523	203
Forssan jvp, jätevesi	Jätevesi	13,3	11,3	18,9	20,4	13,3	3,62
Ali-Juhakkalan jvp, jätevesi	Jätevesi	9,81	7,60	3,90	12,4	6,07	6,88

Taulukko 4. Etelä-Savo.

Havaintopaikan nimi	Näytetyyppi	PFBA PFBA- 2202X	PFPeA PFPA- 2373X	PFBS PFBS- 2374X	PFHxA PFHA- 2110X	PFHpA PFHP- 2204X	PFHxS PFHS- 2375X
Joroisselkä Haapal. 343	Pintavesi	1,03	0,26	<0,10	0,35	0,33	0,42
Joroisselkä pohj. 322	Pintavesi	1,01	0,19	<0,10	0,27	0,29	0,40
Joroisselkä 012	Pintavesi	1,20	0,19	<0,10	0,24	0,28	0,37
Paloharjoitusalue tasausallas	Pintavesi	729	1970	404	3360	1160	7370
Valvatuksen laskuj 318	Pintavesi	0,96	0,10	<0,10	0,17	0,24	0,22
Varka lentoas oja ap 320	Pintavesi	2,22	4,08	1,71	6,24	1,95	25,3
Varka lentoas oja ap 323	Pintavesi	4,22	5,92	15,5	21,2	5,19	165
Varka lentoas oja ap 324	Pintavesi	727	1990	372	3430	1180	7780
Hanhikankaan ottamon raakavesi	Pohjavesi	1,00	0,24	0,56	0,29	0,24	1,08
Kirjasto Porrassalmenkatu 99	Pohjavesi	1,00	0,37	0,24	0,34	0,35	0,24
Pursialan ottamon raakavesi	Pohjavesi	0,99	1,16	0,23	0,91	0,63	0,25
Savonaukio 83	Pohjavesi	1,44	1,06	1,36	3,35	2,76	6,41
Joroisselkä 012	Sedimentti 0-10 cm	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	0,030
Joroisselkä Haapal. 343	Sedimentti 0-10 cm	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	<0,01
Joroisselkä pohj. 322	Sedimentti 0-10 cm	<0,04	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	0,010

Taulukko 3. Jatkoa.

PFOA PFOA- 2112X	PFNA PFNA- 2206X	PFOS PFOS- 2111X	PFDA PFDA- 2113X	PFUdA PFUN- 2686X	PFDS PFDS- 2687X	PFDoA PFDO- 2688X	PFTTrDA PFTR- 2689X	PFTeDA PFTE- 2690X	PFHxDA PFHD- 2691X	PFODA PFOD- 2692X
39,7	7,69	26,0	2,92	1,17	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,64	0,15	2,48	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
1,06	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,13	<0,10	1,40	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
1,07	0,11	1,22	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
4,81	0,23	1,82	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,16	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	0,13	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	<0,10	<0,10	0,18	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,49	<0,10	1,81	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
<0,10	0,16	0,25	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
670	44,5	218	11,0	2,05	<0,20	1,39	<0,50	<0,50	63,5	28,8
32,1	3,76	21,6	5,66	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
11,1	1,24	31,4	1,57	0,56	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

Taulukko 4. Jatkoa.

PFOA PFOA- 2112X	PFNA PFNA- 2206X	PFOS PFOS- 2111X	PFDA PFDA- 2113X	PFUdA PFUN- 2686X	PFDS PFDS- 2687X	PFDoA PFDO- 2688X	PFTTrDA PFTR- 2689X	PFTeDA PFTE- 2690X	PFHxDA PFHD- 2691X	PFODA PFOD- 2692X
0,41	0,26	1,68	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,30	0,25	0,44	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,34	0,28	0,43	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
4140	413	56900	18,3	8,05	14,2	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,36	0,19	0,35	0,14	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
5,29	2,40	64,4	0,13	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
14,2	15,3	45,4	0,38	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	0,74
4020	457	56800	37,6	7,95	8,24	<0,50	1,33	<0,50	<0,50	0,91
0,50	<0,10	0,50	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,33	<0,10	0,94	0,15	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
4,80	<0,10	0,46	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
5,02	<0,10	0,27	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,010	0,014	0,85	0,021	0,10	<0,02	0,023	0,10	<0,10	<0,50	<0,50
<0,01	<0,01	0,029	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50
<0,01	0,015	0,32	0,016	0,083	<0,02	<0,02	0,10	<0,10	<0,50	<0,50

Taulukko 5. Pohjois-Savo.

Havaintopaikan nimi	Näytetyyppi	PFBA PFBA- 2202X	PFPeA PFPA- 2373X	PFBS PFBS- 2374X	PFHxA PFHA- 2110X	PFHpA PFHP- 2204X	PFHxS PFHS- 2375X
P5/vesi, Ala-Korvalampi, pelastusopisto	Pintavesi	2,59	0,39	<0,10	0,36	0,30	0,27
Joki, Kylänkeskusjoki	Pintavesi	3,36	5,56	0,55	4,62	1,83	4,33
K4/vesi, P-Kallavesi, Haminalahti, Kylänkeskusjokisuu	Pintavesi	2,46	2,76	0,33	2,33	1,05	1,85
Lampi, Niskalampi 2, Sorsakoski	Pintavesi	1,16	0,10	0,19	0,22	0,39	<0,10
PVP18, Pelastusopisto	Pohjavesi	4593	8057	15774	26136	3243	19247
PVP20, Pelastusopisto	Pohjavesi	248	1028	112	754	403	640
P14 , kaivo, Pelastusopisto	Pohjavesi	21,7	67,0	25,9	77,2	33,0	238
PVP linja-autoasema	Pohjavesi	1,15	1,04	0,96	1,71	0,80	1,60
P5, Ala-Korvalampi, pelastusopisto	Sedimentti 0-10 cm	<0,04	0,047	<0,03	0,037	0,026	0,17
P4, Haminalahti, Kylänkeskusjokisuu	Sedimentti 0-10 cm	<0,04	<0,03	<0,03	<0,02	<0,01	0,013

Taulukko 5. Jatkoa.

PFOA PFOA- 2112X	PFNA PFNA- 2206X	PFOS PFOS- 2111X	PFDA PFDA- 2113X	PFUdA PFUN- 2686X	PFDS PFDS- 2687X	PFDōA PFDO- 2688X	PFTTrDA PFTR- 2689X	PFTeDA PFTE- 2690X	PFHxDA PFHD- 2691X	PFODA PFOD- 2692X
0,30	0,52	0,57	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
2,11	6,17	7,05	<0,10	0,48	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
1,16	2,99	3,10	<0,10	0,23	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,93	<0,10	0,11	<0,10	<0,10	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
281	697	1716	12,8	35,3	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
324	2077	1357	12,3	201	<0,20	1,18	2,38	<0,50	<0,50	3,92
29,1	98,5	364	0,35	0,17	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
2,44	1,64	2,73	0,61	0,24	<0,20	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0,038	1,72	1,39	0,082	0,24	<0,02	<0,02	<0,10	<0,10	<0,50	<0,50
<0,01	0,040	0,26	<0,01	0,36	<0,02	<0,02	0,20	<0,10	<0,50	<0,50



ISBN 978-952-11-5029-6 (nid.)

ISBN 978-952-11-5030-2 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)